This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
$B 24 076

DAS RADIUM UND DIE FARBEN

VON

C. DOELTER

DRESDEN
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

d

II 17a

DAS RADIUM UND DIE FARBEN

Das Radium und die Farben

Einwirkung des Radiums und ultravioletter Strahlen auf organische und anorganische Stoffe sowie auf Mineralien

Von

Professor Dr. C. Doelter

Vorstand des Mineralogischen Institutes der Universität Wien

Univ. of California

DRESDEN 1910
VERLAG von THEODOR STEINKOPFF

QC 721
D6

□ Alle Rechte vorbehalten □

Copyright 1910 by Theodor Steinkopff, Dresden

UNIV. OF
CALIFORNIA

N. W.

Vorwort

Die Veränderungen der Farben durch Radiumstrahlen bilden hauptsächlich den Gegenstand dieses Werkchens; es ergab sich aber die Notwendigkeit, die Wirkungen der Radium-, Röntgen- und Kathodenstrahlen, die sehr mannigfaltiger Natur sind, auch mit jenen der ultravioletten Strahlen bei den mit den ersteren untersuchten Stoffen zu vergleichen und auch mit den farbigen Körpern noch andere Untersuchungen auszuführen, über deren Resultat hier berichtet werden mag. Das zur Untersuchung gelangte Material gehörte sowohl der anorganischen Chemie, insbesondere dem Mineralreiche, als auch der organischen Chemie an.

Durch die Zuvorkommenheit des Herrn Prof. Dr. F. Exner konnte ich die im physikalischen Institute der Universität Wien befindlichen, der K. Akademie der Wissenschaften gehörigen Radiumpräparate benutzen, wobei mir Herr Prof. Dr. St. Meyer und Herr Assistent Dr. Haschek behilflich waren; ich spreche den genannten Herren an dieser Stelle meinen Dank aus. Ferner bin ich den Herren Prof. Paal in Erlangen, Pollak in Wien und Pomeranz in Czernowitz für Ueberlassung von Präparaten, sowie auch den Herren Dr. Dittler und Dr. Herold für ihre Mitwirkung bei der Korrektur zu Dank verpflichtet.

Der Verfasser

427553

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung 1

Röntgenstrahlen- und Kathodenstrahlen 4

Ultraviolette Strahlen 6

Phosphoreszenz, Lumineszenz 8

II. Untersuchungsmethoden 10

Allgemeines über Farben 11

Farbenbestimmung — Farbentafel 14

Veränderungen der optischen Eigenschaften von Kristallen durch Radium 15

III. Farbenveränderungen anorganischer Stoffe 16

IV. Die Verfärbung der Gläser 48

Verhalten im ultravioletten Lichte 50

Einfluß der Wärme auf durch Radium veränderte Gläser . 51

V. Die Färbungen des Steinsalzes — Literatur 53

Erhitzungsversuche mit blauem Steinsalz in verschiedenen Gasen 59

Versuche mit Radium- und ultravioletten Strahlen 62

VI. Die Farben der Edelsteine 68

Verfärbungs-Tabelle 78

VII. Organische Stoffe 80

Salze organischer Säuren 81

Künstliche organische Farbstoffe 82

Pflanzenfarbstoffe 86

Tierische Farbstoffe — Blut 91

VIII. Fällung kolloider Lösungen durch Radium- und ultraviolette Strahlen. Umwandlung von amorphen Phasen in kristallinische 93

Verhalten von Solen gegen Radium 94

Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen 97

Umwandlung amorpher Phasen in kristallinische Phasen durch Radiumstrahlen 98

Einige Bemerkungen über die Aggregatzustände 102

Seite

IX. Einwirkung des Radiums auf Gase 105

X. Allgemeines über die Radiumverfärbung 107

Vergleich der Radiumwirkung mit der Wirkung ultravioletter Strahlen — Entgegengesetzte Wirkungen von Radium- und ultravioletten Strahlen 112

Einfluß der ultravioletten Strahlen auf farblose Körper . . 115

Die Pigmente der Mineralien 116

Einfluß der Radiummenge und der Bestrahlungszeit . . . 121

Richtung der durch Radiumstrahlen bewirkten Färbung . . 121

Fortschreiten und Gang der Verfärbung 122

Geschwindigkeit der Farbenänderung bei verschiedenen Stoffen 123

Einwirkung auf die optischen Eigenschaften von Kristallen 124

Polarisation des durch Radiumstrahlen erzeugten Phosphoreszenzlichtes 126

Geologisch-genetische Bemerkungen 127

Verwertung der Radiumfärbung für die Unterscheidung von Edelsteinen 128

Nachträge und Verbesserungen 129

UNIV. OF CALIFORNIA

I. Einleitung

Als vor einigen Jahren Röntgen seine umwälzende Entdeckung machte, zeigte sich bald, daß diese nicht nur theoretischen Wert, sondern auch praktischen besaß, und daß die X-Strahlen in den verschiedensten Wissenszweigen als Erkennungsmittel dienen konnten. Abgesehen von ihrer Heilwirkung dienen sie nicht nur in der Medizin, sondern auch in der Technik, in der Mineralogie und Paläontologie zu diagnostischen Zwecken; ebenso wertvoll sind aber für einzelne Disziplinen die durch Radium emittierten Strahlen, und wenn auch die Entdeckung zunächst mehr in theoretischer Hinsicht umwälzend wirkte, so ist auch ihre praktische Verwertung in anderen Disziplinen von Bedeutung. Abgesehen von den medizinisch-therapeutischen Erfolgen, die allerdings, wie es scheint, nicht so bedeutend sind, als man ursprünglich erhoffte, läßt sich Radium in der Mineralogie als Erkennungsmerkmal[1]) verwenden; es hat große Wichtigkeit bei der Erklärung der Erdbildung und der Erdwärme, ja auch in der Biologie ist es herangezogen worden.

Von großer Wirkung sind, wie frühzeitig zuerst wohl durch Giesel und Berthelot erkannt wurde, die Radiumstrahlen auf die Farben mancher Edelsteine. Dies veranlaßte mich, die Edelsteine, später auch andere Mineralien systematisch auf die Veränderungen durch Radiumstrahlen zu untersuchen, und endlich wurde ich durch diese Experimente auch dazu geführt, zum Vergleiche andere anorganische Salze, dann organische, tierische und pflanzliche Farbstoffe zu untersuchen, da die auftretenden Probleme ihre Lösung bei der alleinigen Untersuchung von Mineralien nicht hätten finden können.

---

[1]) V. M. Goldschmidt, Radioaktivität als Hilfsmittel bei mineralogischen Untersuchungen. Zeitschr. f. Kristallographie **45**, 490 (1908).

Es zeigte sich aber bald, daß die Untersuchung durch Radiumstrahlen allein die einschlägigen Fragen nicht aufklären konnte, sondern daß auch andere Hilfsmittel angewendet werden müssen, wie die Erhitzung von gefärbten anorganischen Körpern in verschiedenen Gasen. Herr Prof. St. Meyer in Wien, dem wir zahlreiche Arbeiten über Radioaktivität verdanken, machte mich darauf aufmerksam, daß das Bogenlicht bei einem Kunzitkristall eine entgegengesetzte Wirkung ausgeübt habe, als die Bestrahlung durch Radium. Das veranlaßte mich, alle mit Radium bestrahlten Körper auch mit ultravioletten Strahlen zu behandeln und insbesondere das Verhalten dieser durch Radium veränderten Stoffe zu studieren. Davon ausgehend, wurde dann das Verhalten dieser Körper im ultravioletten Lichte überhaupt und die Stabilität solcher Radiumfarben (wie man der Kürze halber die durch Radium erzeugten Farben nennen mag) gegenüber der Wärme und gegenüber anderen Agenzien untersucht.

Das Radium hat aber noch andere Eigenschaften, die in nächster Beziehung zu den Farbenveränderungen stehen: die Einwirkung auf Kolloide, die Fällung derselben als Gele, die Umwandlung von amorphen Körpern in kristallinische, und, wie schon längere Zeit bekannt, hat ja in manchen Fällen auch das Licht derartige Wirkungen. Die Farbenveränderung ist nicht immer eine rein chemische Wirkung, sondern sie beruht zum Teil auf molekularen Umlagerungen, auf Veränderung der Teilchengröße, des Dispersitätsgrades einer Lösung. Aber die Veränderungen durch Strahlung stehen auch in einem gewissen Konnex mit Veränderungen, welche die Wärme hervorbringt, sei es daß man an der Luft erhitzt oder in verschiedenen Gasen, insbesondere ist es von großem Werte, die Stabilität der durch Radium hervorgebrachten Veränderungen gegenüber der Wärme zu prüfen, es ist dies namentlich bei anorganischen Körpern von Wert.

Da die Wirkungen des Radiums zum Teil chemische sind, so war es auch von Interesse, zu erfahren, wie sich die Wirkung dieser Strahlen verhält, wenn die betreffenden bestrahlten Körper sich in Luft, in einer Sauerstoffatmosphäre oder in einer eines neutralen oder reduzierenden Gases sich befanden.

Wie wir sehen werden, haben auch ultraviolette Strahlen bei diesen Veränderungen Einfluß; es scheint sich dabei, auch

dort, wo keine Veränderung oder Ausflockung eintrat, doch um Farbenveränderungen zu handeln, die auf einer Verschiedenheit der Teilchengrößen oder ihrer Abstände beruhen.

Ganz unvermutet war aber das in einigen Fällen eintretende Resultat, wonach Radium imstande ist, amorphe gelartige Stoffe in kristalline umzuwandeln und, wie in den obigen Fällen, wie ein Elektrolyt zu wirken. Es scheint, daß auch hier eine Vergrößerung der Kristallisationsgeschwindigkeit mitwirkt, die ja z. B. durch Frischauer[1]) in Paris bei Schwefel konstatiert wurde. Bei den Untersuchungen kamen auch noch andere bisher wenig bekannte Veränderungen zutage, wie z. B. die Eigenschaft des Radiums, den Salzen Kristallwasser zu entziehen, wie auch die ultravioletten Strahlen in manchen Fällen die Eigenschaft besitzen, die Verwitterung zu begünstigen.

Das Radium scheint auch die Eigenschaft zu besitzen, bei polymorphen Arten die Umwandlung zu beschleunigen, da jedoch solche Veränderungen ohne Temperaturerhöhung selten eintraten, so müßten erst die nachher S. 4 erwähnten Versuche darüber entscheiden. Insbesondere ist auch interessant das Verhalten von kolloiden Lösungen und von Gelen gegenüber dem Radium und den ultravioletten Strahlen. Hierüber liegen bisher nur sehr wenig Untersuchungen vor. A. Righi[2]) hat bei zwei Versuchen, je nachdem der Körper ein positiv geladenes Sol war, wie z. B. bei Eisenhydrosolen, oder negativ geladen war, Ausflockung im letzten Falle, im ersten jedoch entgegengesetzte Wirkung erhalten (vgl. Kap. VIII).

Die schon geäußerte aber noch nicht genügend begründete Ansicht, daß auch Mineralien, die dilut gefärbt sind, diese Färbung kolloiden Stoffen verdanken, machte es nötig, das wenig betretene Gebiet der Ausfällung der Kolloide durch Lichtwirkungen, insbesondere aber auch durch Radium, zu betreten und hierin das äußerst geringe Experimentalmaterial zu vergrößern, was bei der Neuheit der Untersuchung große Schwierigkeiten verursacht. Später traf ich mit einem anderen von mir seit längerer Zeit untersuchten Thema zusammen, mit der Um-

[1]) Compt. rend. 151, 1254 (1909).

[2]) Le nuove vedute sull' intima struttura della materia. (Bologna 1908.)

wandlung von Gelen zu Kristallen, welches für die Minerogenese von großer Wichtigkeit ist, und dies veranlaßte mich, auch die erwähnte Umwandlung jener Stoffe durch Radium zu versuchen.

Von großem Interesse ist auch die chemische Wirkung der Radiumstrahlen; nachdem die Curie's welche gezeigt hatten, wurde von Berthelot[1]) die Oxydation von Mangan im Glase gezeigt, und Hardy und Willcock[2]) sowie andere beschäftigten sich mit Einwirkung von Radiumstrahlen auf Chloroform und Jodoform. Eine Aufzählung aller Arbeiten[3]) würde uns aber dem eigentlichen Thema entfremden. Wir werden aber auf diese Wirkungen zurückzukommen haben.

Von einigem Interesse wäre das Verhalten namentlich von Mineralien, gegenüber den Radiumstrahlen bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung. Ueber diesen Gegenstand liegen keine Untersuchungen vor und ich war nicht in der Lage, solche auszuführen, da die experimentellen Schwierigkeiten keine geringen sind. Einmal müßte die Bestrahlung ja durch längere Zeit andauern und dann müßte der betreffende Stoff während dieser Zeit bei konstanter Temperatur erhalten werden. Vielleicht wird es mir später möglich sein, diese derzeit vorhandene Lücke nachzutragen.

Dagegen hat Bordas[4]) gezeigt, daß das Verhalten von Radiumstrahlen gegenüber den Korunden bei gewöhnlicher Temperatur und bei jener der Verflüssigung des Stickstoffes dasselbe bleibt.

Röntgen- und Kathodenstrahlen

Die Radiumstrahlen enthalten bekanntlich drei Arten von Strahlen: positiv geladene α-Strahlen, negativ geladene β-Strahlen und die γ-Strahlen, welche im magnetischen Feld nicht abgelenkt werden; die ersteren durchdringen nur wenig die Materie, bedeutend mehr tun dies die β-Strahlen, während die γ-Strahlen

---

[1]) Compt. rend. **133**, 659 (1901).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 347 (1904).

[3]) Vgl. auch G. Bellini und M. Vaccari in Chem. Zentralbl. **2**, 1077 (1905).

[4]) Compt. rend. **146**, 21 (1908).

ein außerordentliches Durchdringungsvermögen haben. Letztere sind fast identisch mit den Röntgenstrahlen, während die β-Strahlen mit den Kathodenstrahlen vergleichbar sind und die α-Strahlen den Goldstein'schen Kanalstrahlen entsprechen. Letztere haben hier für uns nur geringere Wichtigkeit; bei den Farbenveränderungen, die hier in Betracht kommen, wirken besonders die γ-Strahlen, wie in manchen Fällen die identische Färbung von Radium- und Röntgenstrahlen zeigt, aber auch die β-Strahlen. Auch die Röntgenstrahlen haben chemische Wirkungen insbesondere auf Bromsilber[1]), ebenso die Kanalstrahlen, wie G. C. Schmidt[2]) und Wehnelt[3]) zeigten.

Ueberaus wichtig war auch das Studium des Einflusses der Kathodenstrahlen. Die Kathodenstrahlen werden von der Oberfläche der Kathode senkrecht zu dieser ausgeschickt, sie erwärmen dabei die Körper, außerdem erzeugen sie Phosphoreszenz, wobei verschiedene Körper in verschiedenem Lichte phosphoreszieren. Bleibende Farbenveränderungen werden von den Kathodenstrahlen nur in weniger Fällen erzeugt, auch ist diejenige Farbenveränderung in Abzug zu bringen, welche durch die erwähnte Erwärmung eintritt.

Indessen gibt es auch mit Kathodenstrahlen interessante dauernde Verfärbungen, namentlich bei den Alkalihaloiden[4]) und auch manchen organischen Substanzen, die chemischen Veränderungen zugeschrieben werden. Insbesondere sind die sogenannten Nachfarben von Interesse, welche auch bei solchen Substanzen auftreten, die zwar zunächst unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen farblos bleiben, die aber bei vorhergehendem Erhitzen und Schmelzen farbig werden, wenn sie nach dem Erkalten Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen oder ultraviolettem Lichte ausgesetzt werden.

Diese Nachfarben sind von Goldstein[5]) studiert worden, sie treten bei vielen Alkalisalzen auf; vielleicht wird das betreffende geschmolzene Salz leichter durchdringbar, während es

---

[1]) Eder, Handb. d. Photochemie, 3. Aufl. (Halle 1906), 472.
[2]) Ann. d. Phys. 65, 446 (1898).
[3]) Ibidem, 67, 425 (1899).
[4]) G. C. Schmidt, Die Kathodenstrahlen (Braunschweig 1904).
[5]) Ber. Berl. Akad. 1901 S. 222.

sich sonst nicht färbt; eine vollkommene Aufklärung der Nachfarbe steht aus. In manchen Fällen, wie bei Flußspat, spielt auch der Umstand mit, daß manche Substanzen durch die Erwärmung ihre Farbe verlieren und dann die Verfärbung leichter vor sich geht, dies dürfte sich aber auf andere Stoffe, wie Kaliumsulfat, nicht beziehen, das an und für sich farblos ist; manchmal scheinen die Nachfarben durch Spuren von Beimengungen verursacht zu sein.

Die überaus wichtige Entdeckung der Röntgenstrahlen wurde zwar zunächst mehr zur Aufsuchung der Durchlässigkeit benutzt, später aber auch zur dauernden Veränderung der Farben angewandt.

Ich habe seinerzeit die relative Durchlässigkeit[1]) der Mineralien gegenüber den Röntgenstrahlen annähernd festgestellt unter Benutzung einer Stanniolskala, wie sie der Grazer Physiologe Prof. Zoth aufgestellt hat. Natürlich war die absolute Durchlässigkeit nicht bestimmbar, denn diese hängt ja von der Stärke des angewandten Apparates ab, es war daher kein Irrtum, wenn ich, entgegen der Ansicht von Branca, den Kalkspat zu den wenig durchlässigen stellte, da er ja, gegenüber den anderen Mineralien, die schon mit schwachen Apparaten sehr durchlässig sind, verhältnismäßig wenig durchlässig ist.

Die Röntgenstrahlen oder X-Strahlen entstehen dort, wo Kathodenstrahlen die Glaswand der Vakuumröhre oder eine Metallplatte treffen; diese sendet dann Röntgenstrahlen aus. Dauernde Farbenveränderungen durch Röntgenstrahlen kommen vielfach vor, wenn man diese ununterbrochen durch längere Zeit mindestens 10—14 Stunden einwirken läßt. Es gehören starke Apparate dazu, um merkbare Effekte zu erzielen. Ein Zusammenhang zwischen Durchlässigkeit und dauernder Farbenveränderung scheint nicht zu existieren, denn auch manche sehr durchlässige Substanzen können ungefärbt bleiben.

Ultraviolette Strahlen

Die Literatur über Farbenveränderungen der Stoffe durch Licht ist eine sehr große und findet sich in den Handbüchern

[1]) Neues Jahrb. f. Mineral. (1896) 2.

der Photographie und Photochemie. Obgleich die Theorie der Lichtwirkung noch nicht aufgeklärt ist, so wird angenommen, daß das Licht oft wie ein Katalysator wirkt, und daß die Reaktion im Licht dem Gesetz der Massenwirkung folgt[1]; in anderen Fällen ist letzteres aber nicht der Fall, sondern die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung ist proportional dem Betrage der zugeführten oder in der Zeiteinheit absorbierten strahlenden Energie, also unabhängig von der Konzentration; letzteres ist aber doch ein Ausnahmefall[2]).

Das ultraviolette Licht hat die Wirkung, negative Elektrizität von Körpern fortzutreiben.

Die Wirkung des Lichtes wird, zum Teil wenigstens, dem Sauerstoffe zugeschrieben, wobei das Licht den Sauerstoff durch Ionisierung stärker aktiv macht; doch sprechen Beobachtungen von G. Bredig und Pimsel gegen diese Annahme und gegen eine Aktivierung des Sauerstoffes für sich allein und auch gegen eine Annahme von besonders reaktionsfähigen Ionen in Gasen[3]). Daß die Farbenveränderungen nur dem durch ultraviolette Strahlen aus Sauerstoff gebildeten Ozon zu verdanken sind, ist nicht wahrscheinlich, wenngleich die Ozonbildung jedenfalls sehr großen Einfluß hat. Die Wirkungen der ultravioletten Strahlen sind nämlich sehr häufig auch reduzierende.

Ueber Lichtwirkung an Mineralien liegen auch schon mehrere Daten vor, so wird nach Michel[4]) Hyazinth sehr schnell rotbraun. Amazonenstein aus Schweden wird nach Erdmann[5]) dunkler grün. Allgemein bekannt ist, daß Realgar sich schnell verändert und gelb wird. Chaumet berichtet über Braunwerden von gelben Diamanten in violettem Licht, welche Farbe aber nach einigen Stunden wieder verschwinden soll; meine Beobachtungen stimmen damit nicht überein[6]).

Wirkungen auf die Farben haben also die Radiumstrahlen, die Röntgenstrahlen, die Kathodenstrahlen, sowie das

---

[1]) J. M. Eder, Photochemie (Halle 1906), S. 64.
[2]) Luther und Weigert, Berl. Akad. 828 (1904).
[3]) Eder, S. 87.
[4]) Beibl. d. Ann. d. Phys. 11, 441 (1887).
[5]) Naturforscher 1882, 472; nach Eder, l. c. 124.
[6]) Compt. rend. 134, 1139 (1902).

Sonnenlicht, wobei jedoch namentlich die Wirkungen der kurzwelligen (violetten und ultravioletten) Strahlen von jenen der langwelligen (roten) Strahlen zu sondern ist. Weitere Wirkungen sind die der Wärmestrahlen und der Erwärmung in verschiedenen Gasen. Von allen diesen Faktoren sind namentlich diejenigen Veränderungen wichtig, welche dauernde sind, welche in einer mehr oder weniger bleibenden Aenderung der Farbe bestehen und von vorübergehenden Einwirkungen, wie Phosphoreszenz und Lumineszenz, überhaupt zu unterscheiden sind. Solche nur während der Einwirkung bestehende Lichterscheinungen werden insbesondere von den Kathodenstrahlen hervorgerufen. Auch die Bestrahlung mit Magnesiumlicht kann solche Veränderungen hervorrufen, die noch wenig untersucht sind.

Alle die beobachteten Veränderungen sind gegenüber den durch Radiumstrahlen erzeugten von geringerem Interesse. Vor allem sind die Veränderungen durch Radium viel weitgehendere und auch bleibendere, allerdings sind auch manche durch Radium erzeugte Farbenveränderungen nur labile, aber die durch ultraviolette Lichtstrahlen z. T. hervorgerufenen Veränderungen beziehen sich, wenn man nur die reinen festen Stoffe betrachtet, mehr auf organische Farbstoffe und einzelne anorganische; sie werden bei letzteren erst weitgehendere in Lösungen oder, wenn die betreffenden Körper in Verbindung mit organischen Körpern, z. B. Gelatine, Leim, Papier zusammen exponiert wurden. Allerdings sind bei vielen organischen, bei manchen anorganischen festen Körpern die Wirkungen beider Strahlen im Veränderungseffekt nicht sehr verschieden, aber andererseits sind die meisten Mineralien gegenüber den einfachen Lichtwirkungen ganz oder fast unempfindlich, während dieselben Körper von Radium dauernd verändert werden. Nur bei vielen organischen Farbstoffen scheint die Wirkung beider eine allgemein gleichmäßige Ausbleichung zu sein.

Phosphoreszenz, Lumineszenz

Die Erscheinungen der Phosphoreszenz und der Fluoreszenz gehören zwar streng genommen nicht in den Rahmen dieses Werkes, welches sich hauptsächlich mit den dauernden Veränderungen der Farben beschäftigt, sie müssen aber der Voll-

ständigkeit halber erwähnt werden. Nicht nur Kathodenstrahlen, auch Radium- und Röntgenstrahlen rufen Phosphoreszenz-Erscheinungen herbei, die aber nur in den seltensten Fällen nach der Bestrahlung noch vorhanden sind. Speziell mit Radium zeigen viele Körper Phosphoreszenz solange sie bestrahlt sind, wobei jedoch sich nicht alle gleich verhalten, dagegen verloren alle meine Präparate nach 12 Stunden die Phosphoreszenz mit Ausnahme des Kunzites, der aber auch vor der Bestrahlung eine wenn auch geringere Phosphoreszenz hat.

Nachdem schon Crookes u. a. über die Lumineszenz des Diamanten unter Einfluß von Radium- und Kathodenstrahlen berichteten, sind später ausführliche Untersuchungen über die Phosphoreszenz der Mineralien unter der Einwirkung von Radium-, Röntgen- und ultravioletten Strahlen namentlich G. Kunz[1]) und Ch. Baskerville zu verdanken. Der Willemit zeigte sowohl Fluoreszenz wie Phosphoreszenz, ebenso Kalzit von Franklin (N. A.). Im ultravioletten Lichte phosphoreszieren nach Stremme Hydrozinkit von Algier, Autunit von Mitchell, Greenokit von Franklin. Verschiedene Gipskristalle zeigten Phosphoreszenz, auch Wollastonit und Pektolith. Die Karbonate Kalzit, Witherit, Strontianit, Barytokalzit, Aragonit sind phosphoreszierend.

Stark phosphoreszieren mit den Kathodenstrahlen Diamanten, an denen Crookes dies zuerst nachwies. Das in dieser Hinsicht am meisten ausgezeichnete Mineral ist der rotes Licht entsendende Kunzit (vgl. S. 23).

Crookes beobachtete auch mit Maskelyne, daß das Phosphoreszenz-Licht bei Rubin das Licht polarisiert[2]), eine Beobachtung, die Prof. St. Meyer in Wien bei durch Radium bestrahltem Kunzit machte. Ich selbst beobachtete mit Dr. Herold Polarisation des Lichts, das Kalzit, Wollastonit und anderen durch Kathodenstrahlen bestrahlte Mineralien aussenden; um die Beobachtung zu machen, muß man starke Phosphoreszenz an größeren Stücken hervorrufen.

Nach G. Kunz und Baskerville kann man unter den Mineralien verschiedene Klassen unterscheiden, je nachdem sie

[1]) Chem. News 89 (1902). Science 769 (1903). Chem. Centralbl. 390 (1904). N. Jahrb. f. Mineral. (1905) 1.

[2]) Kayser, Handb. d. Spektroskopie (Leipzig 1908), S. 835.

gar nicht phosphoreszieren noch fluoreszieren, nur durch Radium oder durch ultraviolettes Licht, bzw. Röntgenstrahlen diese Eigenschaften erhalten werden, oder je nachdem sie durch alle drei Arten von Strahlen oder nur durch je zwei fluoreszierend resp. phosphoreszierend werden. Ich habe noch einige weitere Mineralien mit Kathodenstrahlen untersucht. Ueber diesen Gegenstand liegen auch noch Arbeiten von A. Bordas, Miethe[1]) und K. Simon[2]) vor, welche gelegentlich ihrer Untersuchungen mit Radium an einigen Mineralien auch über Phosphoreszenz Beobachtungen mitgeteilt haben. H. Kauffmann[3]) zeigte, daß Radiumstrahlen Lumineszenz in Benzolderivaten erregt, namentlich in den ringreichen. O. Rosenhein[4]) beobachtete, daß auch Magnesiumlicht bei einzelnen brasilianischen Diamanten Phosphoreszenz hervorruft.

Geschichtliches. Die Literatur ist bei den einzelnen Stoffen angegeben, sie ist nur bezüglich der Aenderungen durch ultraviolettes Licht von Bedeutung. Versuche mit Radiumstrahlen sind nicht sehr zahlreich, mit Kathodenstrahlen wurde insbesondere auf Lumineszenz geprüft, doch sind hier besonders auch die Nachfarben Goldstein's von Wichtigkeit, während u. a. Crookes, Berthelot, Bordas, Miethe sich mit Veränderungen von Edelsteinen beschäftigten. Die Veränderung der optischen Eigenschaften gesteinbildender Mineralien studierte O. Mügge.

II. Untersuchungsmethoden

Ueber die Methode der Untersuchung, die äußerst einfach ist, nur wenige Worte. Nachdem die Farben bestimmt sind, werden die Präparate, die möglichst flach sein sollen, falls große Stücke gebraucht werden, in unmittelbarste Nähe des Radium-

[1]) Ann. d. Phys. **19**, 634 (1906).

[2]) N. Jahrb. f. Mineral. (Beil.) **26**, 249 (1908).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2946 (1904); Beiblätter d. Ann. d. Phys. **32** (1908).

[4]) Chem. News **86**, 247 (1902.)

präparates gelegt und dort durch Wochen oder auch Monate belassen. Als Präparat diente zumeist ein Fläschchen mit 0,5 g Radiumchlorid, bei Edelsteinen wurde ein solches von 1 g Radiumchlorid verwendet, das Ganze befand sich in einer runden Metallbüchse, die in der Radiumkassette der K. Akademie liegt. Bei vergleichenden Untersuchungen war ich bestrebt, die einzelnen zu bestrahlenden Objekte gleichmäßig um das Radium herum zu gruppieren; wo keine besondere Angabe gemacht wird, lag Bestrahlung mit dem schwächeren Radiumpräparat vor.

Untersuchungen mit Röntgenstrahlen habe ich einerseits im physikalischen Institute der Universität, andererseits im Röntgen-Institut des Herrn Dr. med. E. Kaiser in Wien vorgenommen, und zwar mit einem sehr kräftigen Apparat, wobei zum Teil weiche, zum Teil harte Röhren benutzt wurden.

Bei der Untersuchung mit Kathodenstrahlen wurde die gewöhnliche Anordnung benutzt, wobei allerdings auch Erwärmung eintritt; man soll dabei nicht vergessen, daß die Wärme allein ebenfalls Wirkungen haben kann, da jedoch die Bestrahlung bei meinen Untersuchungen nicht lange andauernd war, so kommen solche wenig in Betracht.

Zur Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen bediente ich mich eines einfachen Apparates, einer Bogenlampe, bei welcher mit gewissen Metallen imprägnierte Kohlen verwendet werden, die besonders reich an ultravioletten Strahlen sind. Diese werden mit einer Quarzlinse auf die zu bestrahlenden Objekte konzentriert; es wurde großes Gewicht darauf gelegt, daß die Temperatur dabei nicht über 30° Celsius stieg, weil sonst gleichzeitig die Wirkungen der Wärme zu Veränderungen führen könnten. Von großer Wichtigkeit ist das Verhalten anorganischer Stoffe namentlich von Mineralien beim Erwärmen in Gasen, solche Versuche wurden hier ebenfalls angeführt. Ultramikroskopische Untersuchungen, die ich in beschränkter Anzahl ausführte, haben namentlich bei Kolloiden einigen Wert. Bei festen Körpern, z. B. Mineralien, scheinen sie selten zum Ziel zu führen.

Allgemeines über Farben

Idiochromatische und allochromatische Körper. Die meisten reinen chemischen Verbindungen haben eine

ihnen eigentümliche Farbe, welche erst bei der Zersetzung schwindet. Manche an und für sich farblose Körper können durch minimale Spuren von Beimengungen verschiedene Farben annehmen; sehr viele Mineralien, namentlich die Edelsteine, zeigen solche Färbungen, sie sind allochromatische. Man spricht auch von diluter Färbung und stellt sich vor, daß der färbende Stoff zwischen den Molekülen verteilt ist.

Von der diluten Färbung zu trennen ist die isomorphe Färbung, wenn z. B. zu farblosem Alaun einige Prozent Chromalaun beigemengt werden, so wird der Alaun violett, hier liegt eine feste Lösung vor, die sich aber wesentlich von der diluten Färbung unterscheidet, und daher dürfte in letzterem Falle etwas anderes als eine feste Lösung vorliegen. Zu erwähnen wären dann noch solche Mineralfarben, welche durch sichtbare kleine Einschlüsse anderer Mineralien hervorgerufen sind, wie z. B. die rote Färbung des Polyhalits oder des Heulandits durch roten Hämatit.

Die dilute Färbung von Kristallen. — Die Frage, was man physikalisch unter diluter Färbung zu verstehen habe, ist nicht vollständig geklärt; van't Hoff, Retgers[1]) betrachten gefärbte Kristalle als feste Lösungen. Gaubert[2]) nimmt Einlagerung von kleinen Kristallen an und zieht die Oberflächenspannung zwischen den Kristallformen und der Flüssigkeit heran. A. Johnsen[3]) nimmt mechanische Gemenge an, nicht physikalische Gemische[4]). Vielleicht kann man gefärbte Kristalle mit Adsorptionen vergleichen; der Begriff feste Lösung ist zu verallgemeinert worden, er muß enger gefaßt werden; so sind Gläser keine festen Lösungen[5]). Die Frage, ob der Farbstoff sich während der Kristallisation oder erst später gebildet hat, läßt sich nicht allgemein beantworten und dürfte das in einzelnen Fällen verschieden sein. In manchen Fällen dürfte letzteres eingetreten sein.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **20**, 481 (1896).
[2]) Bull. soc. minéralog. française **23** (1900).
[3]) N. Jahrb. f. Mineral. 93 (1903) 2.
[4]) Vgl. auch O. Lehmann, Flüssige Kristalle (Leipzig 1908), S. 176.
[5]) C. Doelter, Rendiconti VI congresso di chim. (Roma 1906).

Man nimmt gewöhnlich an, daß Körper, welche verschiedene Farben zeigen, chemisch verschiedene Färbemittel haben und daß bei einer Farbenänderung durch Bestrahlung, Erhitzung usw. eine chemische Veränderung der Färbemittel vor sich geht; indessen muß das nicht immer der Fall sein und möchte ich darauf aufmerksam machen, daß auch physikalische Veränderungen, molekulare Umsetzungen ebenfalls zu einer Farbenveränderung führen können. Vor allem ist es klar, daß verschiedene Konzentrationen eines Färbemittels sehr verschiedene Farben zeigen können. Rhodaneisen hat in seinen verschieden konzentrierten Lösungen sehr verschiedene Farben von dunkelrot bis hellgelb, wie das ja bei Flüssigkeiten allgemein bekannt ist; das tritt jedenfalls bei diluter Färbung von Kristallen auch ein. Die durch Natrium gefärbten Steinsalzkristalle sind sogar oft polychrom.

Endlich kann aber auch der Grund verschiedener Färbung im Abstande der Teilchen untereinander liegen, auch hier dürfte bei Kristallen das eintreten, was von Suspensoiden bekannt ist[1]). Wie eine Aenderung des Abstandes eintritt, ist bis jetzt noch wenig bekannt. Steinsalz wird durch Druck dichroitisch, wahrscheinlich tritt hier in einer Richtung eine Veränderung des Abstandes der Teilchen ein; solches gepreßtes blaues Salz verhält sich nun allen Agenzien gegenüber anders als natürliches (vgl. Kap. V).

Eine sehr plausibel erscheinende Ursache verschiedener Färbung kann auch darin liegen, daß kolloide Färbemittel andere Farbe haben als Kriställchen. Wenn z. B. durch Erhitzung oder ein anderes Agens ein kolloides Färbemittel in kristallines umgewandelt wird oder umgekehrt, so kann sich die Farbe ändern, ebenso wenn bei kristallinen durch Erhitzung eine Umwandlung in eine zweite Kristallart eintritt. Wie wir bei den Edelsteinen sehen (vgl. Kap. VI), gibt es solche, die in allen Gasen bei Erhitzung sich gleich verhalten, und solche, die sich in verschiedenen Gasen verschieden verhalten. Bei letzteren dürften chemische Veränderungen eintreten, bei den ersteren molekulare Umlagerungen.

---

[1]) Literatur siehe bei Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909), S. 229.

Eine weitere Ursache der verschiedenen Färbung bei gleicher chemischer Zusammensetzung des Färbemittels liegt aber auch in der Teilchengröße. Wir wissen aus den Untersuchungen von Zsigmondy, daß bei Goldchlorid je nach der Teilchengröße sehr verschiedene Färbungen der Lösung eintreten. Rubinglas läßt sich beispielsweise mit diesen Lösungen vergleichen. Kolloides Gold kann alle möglichen Farben zeigen.

Nach R. Zsigmondy[1]) ist die Stärke der Färbung von der Größe des Unterschiedes der Brechungsquotienten, sowie der Zerstreuungsfähigkeit von disperser Phase und Dispersionsmittel abhängig. Zu erwähnen ist auch, daß bei Emulsoiden die Farbe nicht charakteristisch ist.

Wo durch die Agenzien namentlich bei Bestrahlung eine Aenderung der Farbe durch chemische Veränderung eintritt, können sich verschiedene Oxyde, Chloride bilden, oder es kann Ionisierung eintreten; wie die einzelnen Strahlen wirken, ist wenig bekannt, auch dürfte eine allgemeine Regel nicht aufzustellen sein.

Man nimmt gewöhnlich an, daß ultraviolette Strahlen mehr reduzierend wirken, doch ist das nicht allgemein gültig. Bei Radiumstrahlen dürfte oft Oxydation vorkommen. Radium- und ultraviolette Strahlen wirken oft entgegengesetzt bei diluten Färbemitteln. Manchmal dürften auch wasserhaltige Färbemittel sich durch Erhitzung oder durch Bestrahlung in wasserfreie umwandeln, die eine andere Farbe haben. Es läßt sich daher keine allgemeine Gesetzmäßigkeit finden und es sind auch die Wirkungen der Strahlen wenig bekannt.

Farbenbestimmung — Farbentafel

Wichtig ist die Farbenbestimmung. Man kann die Veränderungen, was sehr zweckmäßig ist, dadurch konstatieren, daß man nur einen Teil des Objektes exponiert und den anderen Teil zum Vergleiche zurückbehält. Um jedoch genau die Veränderungen präzisieren zu können, muß man sich einer Skala der Farben bedienen, namentlich wo es sich, wie dies häufig

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 301, 29 (1898); Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909) S. 222.

der Fall ist, um geringe Differenzen handelt. Diesen Zwecken dient die auch in Botanik und Zoologie gebrauchte Radde'sche Farbentafel, welche 42 Farbennuancen enthält, und zwar Grundfarben: 1. Zinnober, 4. Orange, 7. Gelb, 10. Gelbgrün, 13. Grasgrün, 16. Blaugrün, 19. Blau, 22. Violett, 25. Purpur, 28. Karmin, 31. Neutralbraun, 32. Zinnoberbraun, 33. Braun, 34. Orangegrau, 35. Gelbgrau, 36. Gelbgrüngrau, 37. Grüngrau, 38. Blaugrüngrau, 39. Blaugrau, 40. Violettgrau, 41. Purpurgrau, 42. Karmingrau. Die übrigen Nummern sind die Uebergangsfarben, z. B. 2. und 3. erster und zweiter Uebergang von Zinnober zu Orange, 23. und 24. erster und zweiter Uebergang von Violett zu Purpur usw. Jede dieser 42 Farben ist in 23 Intensitätsstufen geteilt, von der stärksten dunkelsten a, bis zur schwächsten v, während a nahezu schwarz ist, ist v fast weiß; demnach wird jede Farbennuance mit einer der 42 Farben und der Intensität bezeichnet, z. B. ist 6p der zweite Uebergang von Orange zu Gelb von der 16ten Intensitätsstufe.

Um die Veränderungen bei den verschiedenen Einwirkungen deutlich zu machen, kann man Diagramme konstruieren, bei welchen auf die Abszisse die verschiedenen Farben von Zinnober zu Karmingrau 1—42 aufgetragen werden, während auf der Ordinate die Intensität der Farbe von a bis v eingetragen ist. Man kann sich durch solche Diagramme am besten von den Veränderungen ein Bild machen[1]).

Veränderungen der optischen Eigenschaften von Kristallen durch Radium

Außer den Farben ändern sich oft auch andere Eigenschaften, namentlich Pleochroismus und Doppelbrechung. So beobachtete Egoroff[2]) bei Rauchquarz dichroitische Streifen nach Radiumbestrahlung.

In Gesteinen treten oft um manche der gesteinbildenden Mineralien herum pleochroitische Höfe, deren Entstehung hat nun O. Mügge durch Bestrahlung mit Radium zu erklären ver-

---

[1]) Vgl. W. Hermann, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **45** (1908).
[2]) Compt. rend. **140**, 1029 (1904).

sucht; namentlich untersuchte er Steinsalz, Cordierit, Biotit, Chlorit, Hornblende[1]); es gelang ihm durch Radiumbestrahlung solche Höfe, wie sie in der Natur vorkommen, künstlich bei mehreren Mineralien zu erzeugen. Der Zirkon ist dasjenige Mineral, das als Einschluß anscheinend die häufigsten und intensivsten Höfe veranlaßt; dieses Mineral ist auch radioaktiv, und zwar nach Strutt[2]) sehr stark.

Mügge glaubt, daß der reine Zirkon nicht radioaktiv sei, sondern seine Verunreinigungen. Die Höfe in den Mineralien sind also durch radioaktive Beimengungen verursacht. Radium verändert auch die Stärke der Doppelbrechung, welche gewöhnlich bei jenen genannten Mineralien zunimmt.

III.

Farbenveränderungen anorganischer Stoffe

Schwefel

Die einzelnen Sulfate sind bei den entsprechenden Metallen behandelt. Kristallisierter natürlicher Schwefel von Girgenti wurde nach 32tägiger Bestrahlung mit 1 g Radiumchlorid etwas verändert, nämlich eine Spur grüngelb, was wahrscheinlich in einer molekularen Umwandlung liegen dürfte. Bei kolloidem Schwefel wurde keine Veränderung beobachtet. Ueber das Ausfällen aus Lösungen von kolloidem Schwefel vgl. Kap. VIII.

Aus einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff scheidet sich kolloider Schwefel aus, wenn man diese an die Sonne legt, wobei die Lösung gelb wird[3]). Bei Wiederholung dieses Versuches im ultravioletten Lichte erhielt ich neben amorphem Schwefel auch rhombische Kriställchen von Schwefel.

Nach Berthelot erleidet rhombischer Schwefel keine Veränderung im Lichte, wohl aber monokliner.

---

[1]) Centralbl. f. Mineral. (1909) 3—5.
[2]) Proc. Roy. Soc. **76**, 81 (1905).
[3]) Compt. rend. **70**, 941.

Schwefel wird nach Goldstein bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen etwas dunkler chamois als bei gewöhnlicher Temperatur, was er durch Allotropie erklärt.

Schwefelsäure, H_2SO_4 konzentrierte, wird nach demselben Autor durch Kathodenstrahlen bernsteingelb bei derselben Temperatur; Salzsäure wird lauchgrün[1]).

Selen

Rotes amorphes Selen, aus der Einwirkung von seleniger Säure und von schwefliger Säure erhalten, wird nach 14 Tagen durch Radium kristallin, doch war die Farbe wenig verändert.

Kolloides Selen als Sol wird durch Belichtung mit ultravioletten Strahlen verändert, und zwar nach wenigen Stunden, die rote Lösung von der Farbe 30^k wurde mehr zinnoberfarbig mit Uebergang in Orange 2^m und auch heller, sie zeigt blauviolette Fluoreszenz. Während aus der unbelichteten Lösung sich amorphes Selen ausscheidet, fällt aus der bestrahlten kristallines monoklines Selen aus. Radium fällt ebenfalls kristallines Selen aus.

Phosphor

Gelber Phosphor wandelt sich bekanntlich durch Licht in roten um. Phosphate phosphoreszieren häufig unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen, siehe darüber Apatit S. 30, Pyromorphit S. 46. Die Umwandlung einzelner Phosphate durch Radium siehe ebenda.

Arsen

Arsentrisulfid, durch Fällung einer Arsenverbindung mit Schwefelwasserstoff als Gel erhalten, wurde nach 14tägiger Bestrahlung mehr gelb, $4^p - 5^o$ statt wie früher 5^{p-q}. Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen durch 60 Stunden hatte keinen Erfolg. Als Sol dagegen verändert sich die Lösung etwas, sie wird mehr gelblich. Dieselbe Lösung wurde von Radium mehr braungelb gefärbt, nach 7tägiger Bestrahlung (Farbe 7^r).

Bestrahlen wir das Arsentrisulfid als Mineral (Auripigment), so färbt sich dieses nach 14 Tagen mehr reingelb von 5^{q-r} zu $6^t - 7^r$. Den umgekehrten Effekt haben ultraviolette Strahlen,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 1976 (1903).

welche bereits nach 20 Stunden mehr orange färben, wobei es dunkler wird (4^n).

Kurze Beleuchtung mit Kathodenstrahlen verändert die Farbe nicht, es trat eine Spur von Phosphoreszenz ein.

Mit Leim gemengtes Arsentrisulfid auf Papier aufgetragen wurde nach 7 Tagen mit Radium bräunlich, dagegen mit ultravioletten Strahlen graugelb.

Realgar AsS. — Es ist bekannt, daß roter Realgar sich ziemlich schnell an der Sonne mit einem gelben Beschlag bedeckt. Ultraviolette Strahlen wandelten den Realgar in 20 Stunden um, er wurde von zinnober 1^i zu orange 2°, dabei also heller. In Kathodenstrahlen zeigte er keine Lumineszenzerscheinungen und keine Veränderung. Radium wandelte Realgar von 1^i in 30^k um, also stark in Karminrot (die Bestrahlung dauerte 14 Tage). Wir haben also hier eine umgekehrte Wirkung wie bei den ultravioletten Strahlen.

Arsenige Säure As_2O_3, weiße, kristallisierte, wurde durch Radium und durch Kathodenstrahlen nicht verändert, zeigte aber schwache violette Lumineszenz an den Kanten.

Ein Arsenglas, rot, zeigte keine Veränderung weder mit Radium- noch mit Kathodenstrahlen.

Gelbes Arsen wird durch Licht in das stabile schwarze umgewandelt[1]).

Antimon

Antimontrisulfid als Mineral (Antimonit) war nach 21 tägiger Bestrahlung mit Radium von 39^g zu 39^f—40^f umgewandelt, also eine Spur mehr violettgrau und etwas dunkler geworden, es phosphoresziert nicht mit Kathodenstrahlen.

Antimontrisulfid als Gel, durch Fällen erhalten, war nicht kristallinisch geworden und war fast unverändert von 39^g zu 39^e; mit ultravioletten Strahlen wurde es nach 60 Stunden eine Spur heller.

Antimontrisulfid als Sol war nach 7 Tagen Radiumbehandlung in kleinen Mengen gelatiniert und mehr bräunlich geworden (32^{s-t}), nach weiteren 14 Tagen zeigte sich eine Orangefärbung (4^m).

---

[1]) Stock und Siebert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 4572 (1904).

Ultraviolette Strahlen hatten nach 70 Stunden eine Bräunung der Lösung verursacht (33^r), die ursprüngliche Farbe war 5°, und diese Färbung zeigte noch die während derselben Zeit aufbewahrte Kontrollprobe. Ein Ausfällen hatte nicht stattgefunden.

Mit Leim gemengtes Antimontrisulfid wird durch Radium eine Spur dunkler, mit ultravioletten Strahlen mehr grau (31^r nach 20 Stunden).

Antimonblende. — Rotspießglanz, Sb_2S_2O, wird durch Radium nach 21 tägiger Bestrahlung von 32^h zu 42^i, von zinnobergrau karmingrau. Mit ultravioletter Strahlung wird das Mineral nach 20 Stunden dunkler von 32^h zu 32^g, doch ist der Unterschied ein sehr geringer.

Diamant

Mit Kathodenstrahlen wird Diamant stark rot phosphoreszierend, wie Crookes zuerst zeigte; in einem hohen Vakuum überzog sich ein Diamant mit einem schwarzen Ueberzug, welcher Graphit sein soll. Nach Chaumet sind mit ultravioletten Strahlen phosphoreszierende Diamanten jene, welche das größte Feuer zeigen[1]). Nach G. Kunz phosphoresziert er im Sonnenlicht.

Bleibende Veränderungen werden am Diamant nur in geringem Maße hervorgerufen und scheinen die meisten Diamanten ein sehr stabiles Färbungsmittel zu besitzen, denn auch die Erhitzung in verschiedenen Gasen, wie Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff hat wenig Einfluß. Ein gelber Diamant, den ich in Wasserstoff auf 1500° erhitzte, verlor seine gelbe Farbe, war aber trübe geworden. Aber auch mit Radiumstrahlen und ultravioletten habe ich nur minimale Aenderungen wahrnehmen können, ebenso mit Röntgenstrahlen.

Verschiedene Autoren stimmen bezüglich des Einflusses des Radiums auf Diamanten nicht ganz überein. Nach Crookes soll Radium einen farblosen Diamanten blau gefärbt haben. Ein bestrahlter Diamant gab photographische Einwirkung[2]). Miethe[3]) beobachtete sehr geringe Veränderung, nur bei einem farblosen aus Borneo wurde geringe Gelbfärbung beobachtet.

---

[1]) Phil. Trans. 170, 2, 641 (1889). Vgl. auch Proc. Roy. Soc. 74, 47 (1905).
[2]) Ann. d. Phys. 19, 634 (1906).
[3]) Compt. rend. 134, 1139 (1902).

Ich erhielt nur in einem Falle eine kaum merkliche Braunfärbung eines farblosen Diamanten, in einem anderen Falle blieb er unverändert (Bestrahlungsdauer 20 Tage). Ein gelber Diamant vom Kap, durch 100 Tage mit 1 g Radiumchlorid bestrahlt, war kaum verändert, von 6^u zu 6^t—7^s, also eher etwas dunkler und mehr rein gelb [1]). Brauner Kapdiamant wurde nach 32 Stunden mit Röntgenstrahlen etwas violettgrau, mit Radium dagegen mehr orangegrau. Grüner brasilianischer Diamant wurde mit Radium mehr bläulichgrün, ein zweiter eher mehr reingrün, also hier ist die Verfärbung in entgegengesetztem Sinne. Die Diamanten scheinen sich also nicht gleichmäßig zu verändern. Erwärmen scheint auch hier rückbildend zu wirken, namentlich bei gelben und braunen.

Im ultravioletten Lichte gelang es, einen braungrauen Kapdiamanten etwas heller zu färben, er wurde fast farblos. Von den vorher mit Radium bestrahlten Diamanten wurde gelber durch ultraviolettes Licht noch um eine Nuance mehr gelb, brauner etwas dunkler, aber merklich violett.

Nach 12 Stunden war keine Phosphoreszenz mehr sichtbar nach monatlicher Radiumbestrahlung, das Phosphoreszenzlicht während der Bestrahlung war nicht polarisiert.

Bor

Reiner Borax ändert sich nicht durch Radiumeinwirkung, doch zeigen Boraxkristalle dabei eine Verwitterungsrinde, wie sie viele wasserhaltige Salze infolge Wasserverlustes aufweisen.

Das Mineral Boracit von Staßfurt, farblos, kristallisiert, wird durch Radium etwas verändert, seine Farbe wird schwach gelbbräunlich, während früher ein Stich ins Blaue wahrnehmbar gewesen ist. Kathodenstrahlen veränderten es nicht, auch wurde Phosphoreszenz nicht beobachtet.

Silizium

Eine Siliziumkugel, welche mir Herr Prof. Zeißl übergeben hatte, wurde etwas in Braunrot verändert mit Radium.

Kieselsäurehydrat wird nach 14tägiger Bestrahlung durch Radium nicht in der Farbe verändert, es verliert aber,

---

[1]) C. Doelter, Mitt. II, Wiener Akad. 117, 1282 (1908).

nachdem der Wassergehalt nach mehrwöchentlichem Eintrocknen konstant geworden, durch Radium 0,6 Proz. Wasser.

Opal, natürliches Kieselsäuregel, bleibt sowohl den Radium- als auch den ultravioletten Strahlen gegenüber unverändert. Nach Kunz phosphoresziert Hyalith mit Kathodenstrahlen.

Kristallisierte Kieselsäure SiO_2 als Quarz, farblos, wird nach 35 tägiger Bestrahlung mit 1 g $RaCl_2$ durch Radium etwas gelbbraun bis braunrötlich, die Farbe schwindet wieder beim Erhitzen. Nach Villard soll er durch Kathodenstrahlen schwarz werden [1]), während ich keine merkliche Veränderung fand. Auch die Wirkung von ultravioletten Strahlen nach Radium ist kaum merklich.

Die Quarzvarietäten. — Die Quarzvarietät Amethyst zeigt in helleren Exemplaren eine Verstärkung der Farbe, in dunkleren keine weitere Veränderung. Ultraviolette Strahlen bleiben ohne Einfluß. Ueber das Färbemittel des Amethystes herrschen verschiedene Ansichten (vgl. Kap. VI). Bei Rotglut wird Amethyst zumeist farblos [2]), aber mit verschiedener Geschwindigkeit in verschiedenen Gasen; entfärbter Amethyst wird wieder seine frühere Farbe durch Radium erhalten, auch Röntgenstrahlen haben einen ähnlichen aber schwächeren Effekt. Ultraviolette Strahlen haben weder auf ursprünglichen noch auf mit Radium verfärbten Einfluß. Kathodenstrahlen ergaben kein Resultat.

Rosenquarz. Diese Quarzvarietät ist eine der wenigen Mineralien, welche durch ultraviolette Lichtstrahlen stärker verändert werden, er wird fast farblos. Durch Radium wird er erst nach längerer Zeit, 35 Tagen, schwarzbraun, nach 5 Tagen wird er nur stärker gefärbt. Röntgenstrahlen färbten nach 32 Stunden schwach bräunlich. Die Veränderlichkeit von Rosenquarzen verschiedener Fundorte ist nicht dieselbe; z. B. ist der bayrische von Zwiesel leichter veränderlich als der von Madagaskar, eine Erscheinung, die bei Edelsteinen ja oft auftritt, aber noch wenig geklärt ist. In Ammoniak bleibt er beim Erhitzen unveränderlich; Amethyst dagegen wird in Ammoniak gelb [3]), in Wasserstoff und Sauerstoff farblos.

---

[1]) Compt. rend. 126, 1564 (1898).
[2]) Vgl. W. Hermann l. c.
[3]) W. Hermann l. c.

In Gegenwart von Sauerstoff mit Radium behandelt wurde Rosenquarz nur sehr schwach bräunlich, in Gegenwart von Stickstoff in einem Falle stark rosa, im anderen dunkelbraun gefärbt. Durch Radium gefärbter, erhitzter Rosenquarz verhält sich wie Rauchquarz, er wird farblos; ultraviolette Strahlen wirken nur schwach auf die Radiumfarbe im Sinne der Entfärbung.

Mit Kathodenstrahlen wurde weder eine Veränderung noch Lumineszenz beobachtet.

Rauchquarz. Die Farbe des Rauchquarzes schwindet beim Erhitzen in allen Gasen. Radium bringt sie wieder zum Vorschein. Schwachbraune Rauchquarze wurden durch Radium schwarzbraun nach mehrtägiger Bestrahlung. Röntgenstrahlen färbten ihn bräunlich nach 32 Stunden. In Kathodenstrahlen zeigte er keine Lumineszenz und nur ganz geringe Veränderung ins dunklere. Ultraviolette Strahlen veränderten Rauchquarz vom Gotthard nach 65 Stunden sehr wenig (34^r zu 34^s); durch Radium schwarzbraun gefärbter wurde ebenfalls nur sehr wenig heller. In Wasserstoffsuperoxyd wird er an den Ecken und auf Sprüngen wieder heller. Beim Erhitzen verschwindet die schwarzbraune Radiumfarbe, am schnellsten in Sauerstoff. Den von Egoroff beobachteten Dichroismus konnte ich bei meinen Präparaten nur in einem Falle wahrnehmen (s. Kap. X).

Die goldgelbe Varietät Citrin (sog. Goldtopas) verhält sich ähnlich, sie wird mit Röntgenstrahlen bräunlich, mit Radium schwarzbraun. Ultraviolette Strahlen haben sehr geringen Einfluß. Beim Erhitzen verhält er sich wie Rauchquarz.

Silikate

Farblose Silikate werden nur in wenigen Fällen gefärbt. Kristallisiertes Natriumsilikat wurde trotz 30tägiger Bestrahlung wenig verändert, es hatte einen unbedeutenden Stich ins Rötliche erhalten.

Das kolloide Natriumsilikat wird durch Radium in der Farbe nicht verändert, dagegen war die Kieselsäure völlig gelatiniert.

Mit ultravioletten Strahlen färbte sich Natriumsilikat bräunlich.

Granat. Der Chromgranat Uwarowit verändert sich mit Radium nicht. Pyrop, der ebenfalls chromhaltig ist, gelblichrot,

wird durch Röntgen- und Radiumstrahlen mehr rein rot. Erhitzen in Gasen verändern ihn sehr wenig.

Topas. Dieses Mineral, $Al_{11}Si_6O_{25}F_{10}$, wird von Röntgen- und Radiumstrahlen ziemlich energisch verfärbt. Namentlich farbloser wird schon nach 45′ von Röntgenstrahlen zart gelblich gefärbt. Radium färbt ihn orange. Glühen macht ihn wieder farblos. Der weingelbe, der rosenfarbene werden mit Radium dunkelorange. Ultraviolette Strahlen gaben weingelbem Topas, der durch Glühen in Sauerstoff nach Radiumbestrahlung lila geworden war und sich dann durch Radium wieder orange färbte, die lila Farbe zurück.

Auch in einer Stickstoff- oder Sauerstoffatmosphäre färbt Radium orange.

Mit Kathodenstrahlen wird Topas nicht phosphoreszierend, er ändert sich auch wenig oder gar nicht. Unveränderter nicht bestrahlter Topas wird in Sauerstoff lila, ähnlich im Stickstoff- und im Chlorstrom.

Lithiumaugit (Spodumen) $LiAlSi_2O_6$. Dieses Mineral hat zwei durchsichtige, schöngefärbte Varietäten, den gelbgrünen Hiddenit und den lilafarbenen Kunzit; letzterer hat die Eigenschaft der Phosphoreszenz, namentlich stark in Radium, und leuchtet auch lange mit rotem Licht[1]) nach.

Hiddenit, gelbgrün bis grasgrün, wird mit Röntgenstrahlen etwas mehr grün, mit Radium heller und nach Radiumbestrahlung wird er durch ultraviolette Strahlen auch etwas heller, darnachiges Glühen macht ihn dunkler. Unveränderter ursprünglicher Hiddenit wird in Sauerstoff geglüht, hellgrauer, in reduzierenden Gasen dunkler.

Alle diese Veränderungen sind aber geringfügige gegenüber den Veränderungen des lila Kunzits, welcher wohl dasjenige Mineral ist, welches sich am schnellsten mit Radium verändert und dabei grün wird, durch ultraviolette Strahlen aber wieder seine frühere Farbe erhielt. Die grüne Farbe des Kunzits, je nach Dicke verschieden 14^{m-p}, ist etwas stärker blaugrün als die des Hiddenits, die mehr der Nuance gelblichgrün entspricht,

---

[1]) C. Baskerville und G. Kunz, Amer. Journ. 18, 25 (1904/05). — St. Meyer, Phys. Z. 10, 483 (1909).

aber der durch Radium bestrahlte Hiddenit hat ebenfalls diese Farbe.

Geglühter Kunzit wird bei 400° farblos, nachdem er bis 240° etwas mehr rosa geworden war. Geglühter Kunzit wurde durch Radium intensiver blaugrün als ungeglühter.

Der durch Radium grüngefärbte Kunzit verliert die Farbe im Sauerstoffstrom bei ca. 200—250° und wird wieder wie vorher lila, bei 400° wird er ganz farblos, durch neuerliche Radiumbestrahlung wieder grün.

Röntgenstrahlen hatten während 30 Stunden keinen Einfluß.

Bezüglich der Phosphoreszenz vergleiche man die Abhandlung von G. Kunz und Baskerville. Baskerville und Lockhart konstatierten, daß Spodumen und Hiddenit keine Phosphoreszenz gibt. St. Meyer konstatierte, daß das Phosphoreszenzlicht polarisiert ist.

Olivin, $(MgFe)_2SiO_4$, verändert sich nach einer Mitteilung von Dr. Himmelbauer nicht, es liegt hier eine isomorphe Färbung vor.

Turmalin. Turmaline verhalten sich nach Farbe und chemischer Zusammensetzung sehr verschieden, ändern sich im allgemeinen aber nur sehr wenig oder gar nicht. Turmalinkristalle, die einfarbig sind, ändern sich nur sehr wenig, es zeigen dies die Versuche von K. Simon sowie die meinigen. Rosaturmalin, grüner, gelbbrauner waren unverändert. Ein farbloser Turmalin bekam durch Röntgenstrahlen einen kaum merklichen Stich in Rosa und ebenso in Radium, hier war die Färbung etwas deutlicher. In Gasen wird nur der rosa Lithiumturmalin geändert; er wird in Sauerstoff schwach grünlich, in Wasserstoff fast farblos[1]).

Anders verhalten sich diejenigen Turmaline, welche mehrere Farben zeigen, die zumeist in horizontalen Streifen (senkrecht zur optischen Achse) verteilt sind. Hier treten Aenderungen auf, welche sich zumeist auf die hellen, fast farblosen Zonen beziehen. Es scheint, daß hier von den dunkleren Teilen zu den helleren eine Diffusion im festen Zustande stattfindet; so wird

---

[1]) K. Simon, Jahrb. f. Mineralog., Beilage Bd. 26 (1908).

der hellere Teil oft rosa oder gelblich-grünlich[1]), während die dunkelblauen und dunkelgrünen sich fast gar nicht ändern.

Ultraviolette Strahlen wirken nur nach Radiumbestrahlung, aber ziemlich schwach, meistens in dem entgegengesetzten Sinne wie erstere. Ein durch Erhitzen in Stickstoff braungefärbter Turmalin von Maine, der ursprünglich rosa war, wurde nach 24 Stunden Bogenlichtbestrahlung mehr violett.

Kathodenstrahlen veränderten farblosen Turmalin wenig, Phosphoreszenz wurde nicht beobachtet.

Farblose Zeolithe, wie Analcim, Natrolith, erleiden keine Veränderung trotz siebenwöchentlicher Bestrahlung mit Radium, es trat auch keine optische Aenderung der Kristalle ein.

Smaragd zeigt nur unmerkliche Veränderung, bei Stücken von verschiedenen Fundorten verschieden; meistens wird er etwas dunkler. Dagegen wird Aquamarin von Röntgenstrahlen verändert und auch von Radium in dem Sinne, daß er mehr bläulich wird. Durch Glühen wird Aquamarin fast farblos, Smaragd aber nur heller, in reduzierenden Gasen verändert er sich sehr wenig. Der durch Radium mehr bläulich gewordene Aquamarin wurde durch ultraviolettes Licht nicht mehr verändert.

Folgende Mangansilikate zeigten trotz 100tägiger Bestrahlung mit 1 g Radiumchlorid keine Veränderung: Manganidokras, Manganaugit, Thulit (Manganepidot). Sehr geringe fast unmerkliche Aenderungen durch Radium erfuhren die Kalksilikate Wollastonit $CaSiO_3$, Apophyllit.

Der weiße Wollastonit[2]) von Kanada wird eine Spur gelblich, dagegen phosphoresziert dieses Mineral ungemein stark grünlichgelb mit Kathodenstrahlen; durch ultraviolette Strahlen wurde keine Veränderung hervorgerufen. Der Apophyllit phosphoresziert mit Kathodenstrahlen schwach rosa. Das Phosphoreszenzlicht des Wollastonits ist polarisiert; auch im ultravioletten Licht tritt schwache Lumineszenz ein. Apophyllit wird jedoch weder durch diese Strahlen noch durch Radium merklich verändert.

---

[1]) Die Details siehe in C. Doelter, Sitz.-Ber. d. K. Akad. Wien, 117, 1282 (1908).

[2]) Vgl. über die Phosphoreszenz von Wollastonit, G. Kunz und Baskerville l. c.

Der grüne Amazonenstein (Mikroklin), $KAlSi_3O_8$, aus Brasilien ist durch Erhitzen in Sauerstoff auf 600° von grün bräunlich geworden 32^r.

Ultraviolette Strahlen ändern ihn gegenüber einer älteren Angabe von Erdmann[1]), nach welcher er am Lichte dunkler werden soll, doch nur unbedeutend 15^h. Der erhitzte braune Amazonenstein 32^r wird durch Radium nach sieben Tagen von 32^r zu 41^{n-o} gefärbt, also mehr rötlich, dabei war er stark dunkler geworden, die grüne Farbe kehrte aber nicht wieder.

Albit ($NaAlSi_3O_8$) wird nicht geändert durch Radium.

Cyanit, Al_2SiO_5, von Tirol hat eine ziemlich stabile Färbung. Beim Erhitzen in Sauerstoff bis 600° war die Farbe von 19^n zu 19^{q-r} nur heller geworden.

Dieser Cyanit wurde dann nach dem Erhitzen dem Radium durch sieben Tage ausgesetzt und zeigte keine Veränderung.

Auch mit Kathodenstrahlen zeigt Cyanit keine Veränderung.

Ultramarin. — Blaues Ultramarin wird durch Radium immerhin, wenn auch wenig, verändert, von 19^f zu 19^g.

Durch ultraviolette Strahlen wurde keine Veränderung wahrgenommen, auch nach Radiumbestrahlung nicht.

Grünes Ultramarin wurde in derselben Zeit, nach 19 Tagen, ebenfalls durch Radium in der Farbenintensität geändert, aber im entgegengesetzten Sinne, es ward dunkler von 16^m zu 16^h.

Violettes Ultramarin. Radium brachte keine merkliche Aenderung hervor, ebensowenig ultraviolette Strahlen.

Weißes Ultramarin wird durch Radium nicht verändert, es ward allerdings nur durch acht Tage bestrahlt.

Natürliches Mineralultramarin. Die natürlichen Ultramarine sind der Lasurstein und der Hauyn.

Ein sehr heller Hauyn von Niedermendig wurde dem Radium unterworfen und zeigte dabei ein deutliches Blauwerden, d. h. die blaue Färbung nimmt zu und neigt dann etwas gegen violett.

Im ultravioletten Lichte nimmt dagegen die blaue Farbe merklich ab, wie die Belichtung eines Hauynes von demselben Fundorte zeigte, er wurde (19^t) blaßblaugrau.

---

[1]) Naturforscher 1882, 472. Eder l. c. 124.

Es ist von Interesse, damit die Blaufärbung der natürlichen Sulfate zu vergleichen, z. B. Baryt, Cölestin, Anglesit. Bekanntlich geht eine Ansicht über die chemische Konstitution dahin, daß der Hauyn, Lasurstein aus einem Silikat + Sulfat bestehen, während andere der Ansicht sind, daß der Schwefel atomistisch an Silizium und die Metalle gebunden sei. Erstere Ansicht würde die Blaufärbung besser erklären, denn das Verhalten entspricht dem der Sulfate, sie wird durch die Ansicht, daß eine Molekularverbindung vorliege, erklärlich; eine Zersetzung der Verbindung hat auch nicht stattgefunden.

Silikatgele

Garnierit, $(MgNi)SiO_3 . 4H_2O$, gelartiges Mineral von grüner Farbe, wird nach 14tägiger Radiumbestrahlung mehr bläulichgrün.

Razumoffskin, $Al_2Si_3O_4 . 3H_2O$, wird nach 14tägiger Bestrahlung mit Radium von grüngelb 15^n farblos.

Das kolloide Mineral Allophan, $Al_2SiO_5 . 5H_2O$, von Bethlar in Ungarn wird durch Radium heller, die blaugrüne Farbe 19^q ging nach 21tägiger Bestrahlung in 19^{r-s} über. Halloysit, $H_4Al_2Si_2O_9 . H_2O$, aus dem Banat, blau, wurde durch Radium nicht verändert. Auch Kaolin zeigt dasselbe Verhalten.

Ammonium

E. Goldstein untersuchte mit Kathodenstrahlen verschiedene Ammoniumsalze und konstatierte Nachfarben[1]).

Kalium

Chlorkalium, geglüht, wird durch Kathodenstrahlen violett gefärbt[2]), aber diese Nachfarbe ist mehr oberflächlich. Natürlicher Sylvin von Staßfurt wurde nach meinen Versuchen durch Kathodenstrahlen um eine Spur bläulich und phosphoresziert wenig. Mit Radium blieb er nach sieben Tagen farblos (vgl. Nachtrag).

Gelblicher Sylvin von Kalusz wurde durch ultraviolette Strahlen eine Spur mehr gelb.

Mit Radium blieb dieser Sylvin unverändert nach sieben Tagen.

---

[1]) E. Goldstein, Chem. Ber. 36, 1976 (1903).

[2]) E. Goldstein, Berl. Akad. 225 (1901).

Kaliumsulfat zeigt nach Goldstein mit Kathodenstrahlen nur dann violette Nachfarbe erster Klasse, wenn es geschmolzen wurde; diese Nachfarbe dürfte durch Verunreinigung bewirkt sein, reine Sulfate zeigen sie nicht[1]).

Kaliumbromid, kolloides als Gel, welches ich der Güte des Herrn Prof. Dr. Pomeranz in Czernowitz verdanke, wurde ebenfalls dem Radium durch sieben Tage ausgesetzt, es wurde sehr dunkelbraun, während es früher hell bräunlichgelb war.

Dieselbe Verbindung — hellgelb, mit ultraviolettem Licht behandelt — wird schon nach kurzer Zeit, etwa sechs Stunden, deutlich braun. Hier ist also die Wirkung beider Strahlenenden eine gleichmäßige.

Lithium

Nach Goldstein[2]) zeigt Lithiumchlorid eine Nachfarbe. Lithiumaugit siehe S. 23, Lithiumturmalin siehe S. 24.

Rubidium

Rubidiumchlorid wird durch Radium blaugrün gefärbt, die Farbe verschwindet im Lichte wieder[3]).

Cäsium

Cäsiumchlorid wird durch Radium grünlich, die Farbe ist nicht lichtbeständig.

Natrium

Borax zeigt keine Veränderungen.

Natriumsilikat rein, in Lösung als Sol, wird durch Radium zum Gelatinieren gebracht. Das Gel wird etwas bräunlich.

Natriumsilikat, kristallisiert, wird nach 42 Tagen fast gar nicht verändert, es zeigte einen rötlichen Anflug.

Natriumkarbonat, kristallisiert, bleibt unverändert.

Chlornatrium in Kristallen, aus wässeriger Lösung von Chlornatrium erhalten, wurde nach einer Expositionszeit von sieben Tagen durch Radium fast nicht verändert, auch ultraviolette Strahlen sind ohne Einfluß; von Wichtigkeit sind aber die Veränderungen, die natürliches farbiges Chlornatrium (Steinsalz) er-

---

[1]) E. Goldstein, Physik. Zeitschr. 149 (1902).
[2]) E. Goldstein, Berl. Akad. Ber. 937 (1894).
[3]) W. Ackroyd, Journ. Chem. Soc. 85, 812 (1904).

leidet. Gerade gegenüber diesen mannigfaltigen Veränderungen ist es von Wichtigkeit, das chemisch reines Chlornatrium fast unverändert bleibt, nur einen leisen Stich ins Gelbe erhält.

Kochsalz (Meersalz) wurde nur eine Spur gelblich nach siebentägiger Radiumbestrahlung; über kolloides Chlornatrium vergleiche man Kap. VIII.

Kryolith, Natriumaluminiumfluorid, blieb nach langer Radiumbestrahlung unverändert. Ueber Natriumsilikate siehe Silikate.

Kalzium

Trotz siebenwöchentlicher Bestrahlung mit 0,5 g Radiumchlorid blieben unverändert: farbloser Kalzit, Aragonit von Rohitsch-Sauerbrunn, der nach Dreger eine junge Quellenbildung ist, und farbloser Gips.

Anders verhält sich jedoch ein violetter Kalzit von Joplin, welcher nach zehntägiger Bestrahlung mit 1 g Radiumchlorid mehr purpur und etwas dunkler ward, von 22^s zu 23^q. Erhitzen auf 330^0 in Stickstoff brachte bei diesem Kalkspat keine Aenderung hervor. Durch Glühen im Sauerstoffstrom nach Radium wird er fast farblos. Legt man ihn in Wasserstoffsuperoxyd, so wird er etwas heller und trübe. Mit Kathodenstrahlen wurde er kaum verändert, phosphoresziert jedoch stark; mit ultravioletten Strahlen zeigte er keine Farbenveränderung. Nach Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen nochmals mit Kathodenstrahlen belichtet, wird er stark rot phosphoreszierend; das entsendete Licht ist polarisiert. Nach G. Kunz phosphoresziert sowohl Kalkspat wie Gips, bei letzterem beobachtete ich schwachbläuliche Lumineszenz.

Anhydrit, $CaSO_4$. — Während das wasserhaltige Kalziumsulfat keine Veränderung erleidet, ist dies beim wasserfreien Salz nicht so, es wird gelb nach dreiwöchentlicher Bestrahlung. Dieser Anhydrit war aus der Salzlagerstätte von Aussee und es ist von Interesse, daß er dieselbe Färbung annimmt, wie das Steinsalz. Möglicherweise verhält sich mancher Gips der Salzlager ebenso wie Anhydrit.

Apatit $(Ca_3P_2O_8)_3 . CaF_2$

Apatit kommt in der Natur sowohl farblos als auch bläulich und grünlich gefärbt vor, er gehört also zu den dilut gefärbten Mineralien, die durch ein Färbemittel als Zusatz zu dem reinen

farblosen Stoff ihre Färbung erhalten. Man hat häufig Mangan vermutet und tatsächlich gibt es manganhaltigen Apatit, ob aber dieses Mangan die Farbe verursacht, ist noch nicht nachgewiesen, wenn es auch nicht unmöglich ist. W. Pupke[1]) hat es kürzlich wahrscheinlich zu machen gesucht, daß mancher Apatit sein Farbeverhalten dem Mangan verdankt, wie auch seine optischen Anomalien von einer isomorphen Manganbeimengung verursacht werden.

Ich hatte schon früher einen violettblauen Apatit von Auburn untersucht, mit Radium wird er etwas heller und mehr reinviolett, ultraviolette Strahlen machen ihn etwas dunkler, durch Glühen in Stickstoff nach Radium wird er wieder heller; der unveränderte Apatit wird bei 500° fast farblos, wenn er in Sauerstoff erhitzt wird, dies stimmt vielfach mit dem Verhalten des Flußspates überein, im Chlorstrom wurde er heller, aber nicht ganz farblos.

Derselbe Apatit phosphoresziert mit Kathodenstrahlen äußerst lebhaft mit grüngelbem Licht, ändert aber seine Farbe nicht.

Ein zweiter farbloser Apatit von Pinzgau wird nach 42tägiger Bestrahlung violettblau, 19^q, was wieder mit dem Verhalten des Flußspates übereinstimmt.

Nach der Radiumbehandlung wird der Apatit mit ultravioletten Strahlen bestrahlt und zeigt bereits nach drei Stunden eine hellere Farbe, 19^{s-r}, nach zehn Stunden ist er farblos.

Ein blasser, gelblicher Apatit vom Sulzbachtal phosphoresziert mit Kathodenstrahlen sehr stark gelblichgrün; durch Radium blieb er unverändert; demnach verhalten sich die Apatite sehr verschieden mit Radium.

Schwefelkalzium, CaS. Im Lichte wird nach früheren Angaben dieser Körper violett, doch ist es zweifelhaft, ob das angewendete Präparat ganz rein war. Beim Belichten tritt bekanntlich Phosphoreszenz ein[2]).

Ich habe ganz reines Schwefelkalzium sowohl mit Radium- als auch mit ultravioletten Strahlen untersucht und dabei mit ersteren gar keine, mit letzteren eine ganz geringfügige, kaum merkliche dauernde Veränderung in bräunlich wahrgenommen.

---

[1]) Inaugural-Dissertation. Kiel 1908.

[2]) Vgl. Mourelo, Arch. des sc. phys. et nat. (4), **25**, 15 (1908).

Fluorkalzium, CaF_2, weiß, amorph, wird nach 14 Tagen mit Radium nicht verändert.

Flußspat

In bezug auf Veränderung durch Bestrahlung gehört dieses Mineral zu den interessantesten. Die Veränderungen erfolgen rasch und sind sehr prägnante.

Schon im Jahre 1832 hat J. Pearseall bei Flußspat durch Durchleiten eines elektrischen Funkens bläuliche Färbung erhalten[1]). J. Becquerel[2]) zeigte die Lumineszenz mit Radium, Winkelmann und Straubel[3]) mit Röntgenstrahlen. Ferner beschäftigte sich damit Burbach[4]). Berthelot[5]) machte zuerst auf die Veränderung durch Radium aufmerksam, welche er einem Mangangehalt zuzuschreiben geneigt ist. Ueber Veränderung mit Kathodenstrahlen berichtete E. Goldstein[6]), er konstatierte Nachfarben, und zwar wurde nur weißer Flußspat violett gefärbt, bei gepulvertem, geglühtem Flußspat erhielt er eine dunkelblaugrüne Farbe. Bei farbigen Flußspaten trat erst eine violette Färbung nach Erhitzen ein. Ich färbte einen schwachgrünlichen Flußspat mit Kathodenstrahlen ohne vorheriges oder gleichzeitiges Erhitzen blaßviolett. Es trat bläuliche Lumineszenz ein. Ein rosa Flußspat wurde dunkler, er phosphoresziert sehr stark purpurrot.

Blaugrüner Flußspat von Appenzell wird durch Radium in vier Tagen viel stärker gefärbt, von 16^r—16^g, nach drei Monaten war er noch viel dunkler (17^c) geworden. Tiefvioletter Flußspat und namentlich auch der violettschwarze, sog. Stinkflußspat, verändern ihre Farbe nicht mehr, sie sind offenbar vollkommen gesättigt. Gelber Flußspat von Freiberg wird grünlichblau.

---

[1]) Ann. chim. et phys. II, 49, 337 (832); vergl. J. Šterba, Journ. f. Radioaktivität 4, 306 (1908).

[2]) Compt. rend. 129, 912 (1899).

[3]) Ann. d. Phys. 59, 324 (1898).

[4]) Amer. Journ. 5, 53 (1898).

[5]) Compt. rend. 147, 818 (1907). F. Giesel konstatierte 1901 eine Verfärbung mit radioaktiven Substanzen.

[6]) Berl. Akad. Ber. 225 (1891). Aehnliche Resultate erhielt W. B. Czudnachowsky (Physik. Zeitschr. 1, 387, 1900).

Rosa Flußspat vom Gotthard wird nur wenig verändert, nämlich dunkler.

Entfärbte Flußspate verändern ihre Farbe viel rascher und intensiver als farbige. Der Flußspat wird bei ca. 220° farblos, wobei die meisten zerspringen, wahrscheinlich infolge eines Gehaltes an Kohlenwasserstoffen.

Diese entfärbten Flußspate nehmen aber mit Radium nicht diejenige Farbe wieder an, die sie früher besaßen, meistens werden sie blaugrün oder seltener blauviolett.

Nur der früher erwähnte rosa Fluorit wird wieder purpurrot. Gelbe, blaue und violette durch Erhitzen farblos gemachte Flußspate scheinen am leichtesten die grünlichblaue Farbe anzunehmen. Die Farben, die die Flußspate annehmen sind jedoch äußerst labile, sie verändern sich spontan nach 8—14 Tagen, auch im Dunkeln, wenn auch langsamer. Flußspat, der nach Radiumbestrahlung in Sauerstoff oder Stickstoff erhitzt wird, verhält sich wie ursprünglicher: er wird farblos, geringe Erwärmung macht ihn allmählich heller, auch im Dunkeln. Ultraviolette Lichtstrahlen haben einen wenn auch geringen Einfluß auf einzelne natürliche Flußspatkristalle, sowohl grüner wie rosafarbener wurden blässer. Durch Radium veränderte Flußspate bekommen durch ultraviolette Lichtstrahlen ihre frühere Farbe wieder. Sehr schön zeigt dies der ursprünglich gelbe, dagegen bekommen alle durch Erhitzen farblos gemachten durch Radium eine grünlichblaue bis blauviolette Farbe, jedoch nicht die frühere[1]).

Barium

Es wurde nur das Bariumsulfat, und zwar sowohl der amorphe Niederschlag aus Chlorbarium und Natriumsulfat erhalten, als auch das kristallisierte Mineral Baryt untersucht.

Verschiedene Vorkommen dieses Minerals von Przibram, Freiberg, Schemnitz verhalten sich alle gleich, sie nehmen je nach der Bestrahlungszeit eine stärker blaue Färbung an. Ein zartgelblicher Baryt wird nach 44 Tagen zu 17^{t}, ein farbloser während derselben Zeit 17^{p-q}, ein solcher von Felsöbanya 17°,

---

[1]) Vgl. C. Doelter, Ueber Einwirkung von Radium- und ultravioletten Strahlen auf die Mineralfarben. S. 6 u. 19.

eine Barytplatte nach sieben Tagen zart himmelblau (siehe auch Kap. IX).

Ultraviolette Strahlen wirken teilweise entgegengesetzt, indem die blaue Färbung schwindet und mehr ins Bläulichgraue übergeht. Die Bestrahlungszeit dauerte 18 Stunden.

Mit Kathodenstrahlen trat keine Lumineszenz ein und keine Farbänderung, dagegen erwähnte E. Goldstein eine durch Erhitzen und darauffolgendc Bestrahlung eingetretene grünblaue Nachfarbe.

Das gefällte weiße amorphe Bariumsulfat, welches in zwei Präparaten, das eine durch 21 Tage, das andere durch 49 Tage mit Radium bestrahlt worden war, ergab eine schwachbräunlichviolette Färbung. Jedenfalls erscheint das natürliche Bariumsulfat stärker farbig, es darf aber nicht vergessen werden, daß Pulver überhaupt schwächere Farben hat als eine Kristallplatte, und daß die Farbe oft eine etwas andere ist bei Pulver. Pulverisiert man eine Kristallplatte, so nimmt sie im allgemeinen eine schwächere Farbe an; es kann aber auch die Reinheit des gefällten Bariumsulfates maßgebend sein, da die Kristalle Einschlüsse enthalten, deren Natur oft unbekannt ist, und die vielleicht zum Teil die Färbung veranlassen.

Strontium

Strontiumsulfat, kristallisiert, ist das Mineral Cölestin, so genannt wegen seiner himmelblauen Färbung, die nicht bei allen Cölestinen, sondern nur bei jenen gewisser Fundorte vorkommt, namentlich bei jenem von Herrengrund in Ungarn und dem von Rüdersdorf bei Jena.

Ein farbloser Cölestin wird durch Radiumbestrahlung (30 Tage) ebenfalls bläulich wie jene natürlichen. Kathodenstrahlen änderten wenig.

E. Goldstein[1]) hatte bei geglühtem künstlichen Strontiumsulfat eine blaßblaue Färbung beobachtet. Es darf nicht vergessen werden, daß die isomorphen Sulfate: Baryt, Anglesit, Cölestin, trotz der verschiedenen Metalle, alle durch Radium ziemlich gleichmäßig blau gefärbt werden, und daß blaue

[1]) l. c. S. 225.

Varietäten auch in der Natur vorkommen. Da diese Mineralien, dort, wo sie blau sind, auf Erzlagern vorkommen, ist es einigermaßen wahrscheinlich, daß sie durch die auf Spalten eindringende Radiumemanation blau gefärbt wurden.

Welches das blaue Färbemittel ist, läßt sich nicht bestimmen, es wäre immerhin denkbar, daß wir hier an fein verteilten kolloiden Schwefel zu denken hätten. Hierbei ist zu beachten, daß auch das amorphe Bariumsulfat schwach violettbraun wird; möglicherweise liegen nun dieselben, aber ungleich feinverteilten Färbemittel vor.

Strontiumkarbonat, $SrCO_3$, weiß, wird durch Radium nicht verändert, es phosphoresziert etwas rötlichgelb mit Kathodenstrahlen; ebenso verhält sich der natürliche Strontianit.

Kadmium

Greenockit, CdS, phosphoresziert mit Radium- und mit ultravioletten Strahlen, was schon G. Kunz und Baskerville konstatierten[1]). Ich versuchte mit Kathodenstrahlen und erhielt sehr starke dunkelrote Lumineszenz. Ultraviolette Strahlen haben keinen Einfluß auf die gelbe Farbe, und auch Radium veränderte sie nicht.

Magnesium

Einige magnesiumhaltige Mineralien der Salzlagerstätten wurden untersucht, nämlich Kainit, $MgSO_4 . KCl . 3H_2O$; Carnallit, $KCl . MgCl_2 . 6H_2O$; Langbeinit, $K_2Mg_2(SO_4)_3$ und van't Hoffit, $Na_6Mg(SO_4)_4$.

Mit ultraviolettem Lichte verlieren die beiden ersten Wasser ohne sich zu färben, die beiden letzteren zeigten keine Veränderung, der Kainit wurde mit Radium eine Spur gelb, die übrigen bleiben unverändert. Reines Chlormagnesium wird mit Radium in der Farbe nicht verändert.

Zink

Die Wichtigkeit mancher Zinkverbindungen für die Erkennung von Radium ist bekannt.

Von Lichtwirkungen erwähne ich das Zinkoxyd, welches lichtempfindlich sein soll[2]).

---

[1]) l. c. S. 96.

[2]) Siehe Eder, l. c. S. 155.

Zinksulfid, ZnS, amorph, weiß, als Gel erhalten durch Fällung eines Zinksalzes mit Schwefelwasserstoff, wurde nach 14 Tagen durch Radium nicht verändert. Auch ultraviolettes Licht hatte keine Einwirkung.

Bekannt ist die Lumineszenz der sog. Sidotblende mit radioaktiven Substanzen; diese bei Rotglut sich bildende hexagonale Blende (Wurtzit) wurde durch Radium gelblich gefärbt, und wenn sie dann dem ultravioletten Lichte ausgesetzt wird, graugelb.

Amorphes Zinksulfid, mit Leim gemengt auf Papier gestrichen, wird nach siebentägiger Bestrahlung mit Radium graugelb, dagegen hatten ultraviolette Strahlen keinen Einfluß.

Kristallisierte Zinkblende, ZnS, aus Spanien war blaßgelb mit rötlichem Stich (5^{r-s}), sie wurde nach fünf Tagen Radiumbestrahlung 4°, also zinnoberrot bei orange, dabei merklich dunkler, aber auch das Bogenlicht verändert sie in demselben Sinne. Eine Blende vom Binnental wurde nach Mitteilung des Dr. Himmelbauer nicht verändert. Mit ultraviolettem Licht wird spanische Blende dunkler und neigt mehr gegen zinnober.

Die Bestrahlung mit Kathodenstrahlen ergab Lumineszenz, aber keine merkliche Veränderung.

Zinkkarbonat, $ZnCO_3$, kristallisiert, als Smithsonit, wurde ein wenig verändert durch Radium.

Ein grünlicher Smithsonit von Raibl war nach sieben Tagen mit Radium blässer, fast farblos. Mit Kathodenstrahlen phophoresziert er nicht, wurde aber heller; ultraviolette hatten ihn wenig verändert.

Hydrozinkit wurde durch Kathodenstrahlen und durch Radium nicht verändert, es phosphoresziert auch nicht.

Hemimorphit, Zinksilikat, H_2ZnSiO_4, farblos, war nach 30tägiger Einwirkung mit Radium braungelb geworden. Die Lumineszenzerscheinungen des Willemits, Zn_2SiO_4, mit Kathoden- und Radiumstrahlen sind bekannt.

Quecksilber

Quecksilberchlorid (Sublimat) wird nach vierwöchentlicher Bestrahlung mit Radium unverändert gefunden. Es ist in trockenem Zustande auch nicht lichtempfindlich. Mit Leim gemengt auf Papier aufgetragen wurde es mit Radium nach sieben Tagen mehr

dunkel 34^n und im ultravioletten Lichte von violettgrau 34^t zu 31^n neutralgrau, viel dunkler.

Quecksilberchlorür, HgCl, Kalomel, wurde nach 14tägiger Bestrahlung mit Radium gelb.

Da die Möglichkeit vorlag, daß das Präparat nicht ganz rein war, so wurde es zuerst gereinigt und von einer Spur Bleichlorid befreit.

Dieses gereinigte Präparat war nach 14 tägiger Bestrahlung weiß geblieben. Nach Abegg phosphoresziert Kalomel mit Kathodenstrahlen schwach rotgelb und färbt sich schwachgelb.

Kalomel wird in der Sonne grau, aber nur unter Gegenwart organischer Substanzen[1]).

Natürlicher Zinnober gibt nach Mitteilung des Herrn Dr. Himmelbauer keine Veränderung der Farbe mit Radium.

Quecksilbersulfid, rot, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Quecksilberchlorid erhalten, wird durch Radium während sieben Tagen nicht verändert. Ultraviolette Strahlen veränderten es durch 60 Stunden nicht zu schwarz; es wurde nur etwas dunkler (1^l). Durch Radium wurde amorphes schwarzes Sulfid kristallinisch ohne Farbenänderung.

Quecksilberjodid, kristallisiert, rot, blieb mit Radium unverändert. Bekannt ist, daß das unstabile gelbe Jodid unter der Einwirkung des Sonnenlichtes rot wird[2]). Mischt man das rote Jodid mit Leim und streicht es auf Papier, so wird es nach sieben Tagen Radiumbestrahlung heller und eine Spur orange von 1^m zu 2^m. Ultraviolette Strahlen verwandelten es nach 40 Stunden von 1^m zu 1^q.

Quecksilberoxyd, rot, wurde von Radium nicht geändert. Nach Berthelot zersetzt es sich im Lichte[3]).

Aluminium

Die Aluminiumsilikate wurden bereits unter Silikate behandelt.

Aluminiumhydroxyd als Sol wird durch Radium bläulich gefärbt von 39^u zu 19^s, ein zweites Präparat, farblos, wird himmelblau, 19°, also sehr stark blau, beide waren durch 35 Tage bestrahlt worden.

---

[1]) Siehe Eder S. 162.
[2]) Weber, Pogg. Ann. **10**, 127.
[3]) Compt. rend. **129**, 144 (1898).

Ultraviolette Strahlen fällen aus dieser Lösung schon nach sechs Stunden die Tonerde mit schwachgelblichen Ton.

Aluminiumhydroxyd als Gel wurde in vier Tagen etwas graublau durch Radium.

Aluminiumoxyd, Al_2O_3, durch Glühen des Hydroxydes erhalten, wird nicht von Radium verändert. Anders verhält sich der natürliche Korund, der in den verschiedensten Farben in der Natur vorkommt und dessen Varietäten wir als Edelsteine schätzen.

Korund

Die natürliche kristallisierte Tonerde kommt in der Natur braun, blau (Saphir), blaugrün, grün (grüner Saphir), gelb (gelber Saphir), weiß (weißer Saphir), violett (violetter Saphir) und rot (Rubin) vor. Berthelot und Bordas [1]), dann Miethe [2]) stellten Versuche mit Saphir an[2]). Nach Bordas traten verschiedene Veränderungen auf, die auch den Wert der Saphire erhöhen; letzteres kann ich allerdings nicht bestätigen. Miethe hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß nicht alle Saphire gelb werden. Nach meinen Untersuchungen an vielen Saphiren ergab sich folgendes: Weißer Saphir wird mit Radium bräunlichgelb, und zwar bereits nach vier Tagen. Mit Kathodenstrahlen phosphoresziert er stark rotviolett. Nach längerer Bestrahlung mit diesen wird er mehr gelbgrau (35 r).

Blauer Saphir wird von Röntgenstrahlen wenig verändert, ein Ceylon-Saphir wurde blaugrau, ein anderer bläulichgrün, andere blieben ganz unverändert. Mit Radium verhalten sich Saphire sehr verschieden; die meisten werden rasch gelb bis gelbbraun und dabei auch dunkler und weniger durchsichtig. Nicht nur viele Ceylon-Saphire, sondern auch solche vom Ural, Amerika verhalten sich so.

Ein kleinerer Teil der dunklen Saphire, namentlich die von der Isarwiese, dann aber auch einzelne von Ceylon, vom Ural, von Ashville verändert sich nicht ins Gelbe, sondern wird fast gar nicht oder nur in der Intensität verändert, meistens eine Spur dunkler.

Blaugrüner Saphir wird mehr grün, weißer Saphir gelbbraun, gelber verändert sich kaum. Violettrubin resp. Violett-

[1]) Compt. rend. **145**, 710; **146**, 21 (1907).
[2]) Ann. d. Phys. **19**, 633 (1906).

saphir wird sowohl mit Röntgenstrahlen als auch mit Radium mehr reinrot. Braunvioletter wurde mehr braun, hellgelber mehr dunkelgelb.

Rubin verändert sich weniger, er wird mehr reinrot und verliert einen etwaigen violetten Stich. Künstliche Rubine und Saphire blieben ganz unverändert.

Ultraviolette Strahlen färben durch Radium gelb veränderte blaue Saphire zurück, diese werden dabei etwas heller. Gelber Saphir wird also blau, Violettrubin mehr violett. Bei Erhitzen in Luft oder Sauerstoff nach Radiumbestrahlung werden Saphire farblos. Auch Rubine, die durch Radium mehr rot wurden, werden mit ultraviolettem Licht wieder mehr violett.

Erhitzen in Luft oder Sauerstoff auch nach Radiumbestrahlung macht Saphir farblos. Saphir wird auch in Gegenwart einer Sauerstoff- oder Stickstoffatmosphäre durch Radium bräunlich bezw. gelblich. In verschiedenen Gasen wird er farblos. Das ist aber nicht der Fall bei den früher genannten dunklen durch Radium wenig veränderlichen Saphiren, diese werden nur heller blau in Sauerstoff oder Luft.

Kathodenstrahlen bringen bei allen Saphiren und Rubinen Phosphoreszenz hervor. Das Phosphoreszenzlicht ist polarisiert nach Maskelyne und Crookes[1]), ich konnte keine Polarisation wahrnehmen, da das Phosphoreszenzlicht zu schwach war, es ist stärker bei Rubin als bei Saphir.

Natürlicher Saphir wird durch Licht nicht verändert. Nach Chaumet kann man im ultravioletten Lichte an ihrer Lumineszenz Birmarubine von Siamrubinen erkennen.

Kryolith, Na_3AlF_6, von Grönland, farblos, wird durch Radium nicht verändert.

Aluminiumchlorid, $AlCl_3$, in Lösung ist farblos; nach 40stündiger Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen war keine Veränderung eingetreten, nach siebentägiger Radiumbestrahlung war die Lösung fast unverändert, hatte aber doch einen allerdings kaum merklichen blauen Stich (19^{u}).

Zirkonium

Zirkondioxyd gibt mit Radium nach Kunz und Baskerville Phosphoreszenzerscheinungen.

---

[1]) Kayser, Handbuch der Spektroskopie IV (Leipzig 1902), S. 830.

Von großer Wichtigkeit ist das Mineral Zirkon, $ZrSiO_4$, welches in der Natur farblos, braun, rot, rotbraun, grün, gelbgrün auch bläulichgrün vorkommt. Die zwei wichtigsten Varietäten, die auch geschätzte Edelsteine sind, sind der Hyazinth mit roten Tönen und der grüne Zirkon. Nach Michel sollen hellrote Hyazinthe rotbraun im Lichte werden[1]), ich habe dies nicht wahrgenommen.

Brauner und dunkelroter Hyazinth werden durch Radium nur wenig in ihrer Färbung verstärkt, das Mineral scheint in seiner Farbe gesättigt zu sein, anders verhält sich die Sache, wenn man Hyazinth durch Glühen lichter macht, in Wasserstoff wie auch in Sauerstoff wird er hellgrau, in Stickstoff heller. Diese hellen Hyazinthe erlangen durch Radium ziemlich rasch ihre Farbe wieder. Ultraviolette Strahlen wirken wieder entgegengesetzt, wenn auch nicht so kräftig, es wird eine mehr zinnobergraue Farbe erzeugt.

Ein graugrüner Zirkon wird mit Radium mehr gelblichgrün, ultraviolette Strahlen hatten kaum merkliche Aenderung hervorgerufen. Blaugrüner Zirkon wird mehr blau mit Radium.

Titan

Titansäure, mit Borax geschmolzen, wird durch Radium trotz langer Bestrahlung mit 1 g RCl_2 nur sehr wenig verändert, nämlich eine Spur ins Graue, auch mit Röntgenstrahlen war dieser graue Stich wahrnehmbar. Borax mit Eisenoxyd und Titansäure zusammengeschmolzen wurde bräunlichviolett und etwas dunkler[2]).

Borax mit Titanstickstoff zusammen geschmolzen wurde mehr karmin. W. Hermann[3]) erhielt beim Glühen des Titanboraxglases in verschiedenen Gasen keine merklichen Veränderungen.

Das Mineral Titanit von Sulzbach, $CaSiTiO_5$, gelblich, wurde nach siebentägiger Bestrahlung mit Radium eine Spur dunkler; Dr. Himmelbauer erhielt bei einem Pfitscher keine Veränderung.

---

[1]) Beibl. d. Ann. d. Phys. 11, 441 (1887).
[2]) C. Doelter, 1. Mitt., S. 28, 34.
[3]) l. c. S. 382.

Zinn

Eine farblose einprozentige wässerige Zinnchlorürlösung wird durch ultraviolette Strahlen nicht verändert, auch mit Radium war keine merkliche Veränderung sichtbar.

Thorium

Borax mit Thoriumoxyd zusammengeschmolzen gibt keine Aenderung mit Radium.

Uran

Zweiprozentiges Uranoxyd-Boraxglas hat die Farbe 8^{q} und wird beim Erhitzen in Sauerstoff heller 7^{s}, in Wasserstoff ebenfalls heller, fast farblos 6^{u} [1]). Mit Radium tritt keine merkliche Farbenänderung ein.

Yttrium

Yttriumoxyd mit Borax zusammengeschmolzen gibt ein farbloses Glas, das sich mit Radium nicht ändert. In Sauerstoff erhitzt wird dieses Glas nach W. Hermann trübe.

Cerium

Borax mit Ceroxyd zusammengeschmolzen wird mit Radium etwas gelblich. W. Hermann fand, daß dieses Glas, in Wasserstoff erhitzt, dunkler wurde, aber ebenso in Sauerstoff.

Eisen

Eisenkarbonat, $FeCO_3$, als natürlicher Spateisenstein, zart gelblich, wird mit Radium mehr bräunlichgelb, wohl durch Oxydation des Eisenoxyduls. Zu berichten ist, daß auch in der Natur durch Oxydation dieselbe Farbenänderung eintritt, schließlich wird es durch Bildung von Eisenhydroxyd braun.

Eisenvitriol, $FeSO_4 . 7\,H_2O$, kristallisiert, wird durch Radium infolge Verwitterung in ein hellgrünes Pulver umgewandelt, und zwar wird diese Aenderung schon nach 3 Tagen sichtbar, auch hier trat infolge von Verwitterung Wasserverlust ein. Nach Chastaing [2]) soll sich Eisenvitriol im roten Licht stärker oxydieren als im violetten. Im ultravioletten bildet sich zuerst eine weiße Verwitterungsrinde.

---

[1]) W. Hermann, l. c. S. 382.

[2]) Ann. Chim. Phys. 145 (1877). Eder, l. c. 171.

Ferrichlorid, $FeCl_3$, im festen trockenen Zustande, blieb nach 30 Tagen Radiumbestrahlung unverändert, dagegen wurde ein mit Ferrichlorid getränktes Filtrierpapier bedeutend heller. Aehnliches gilt für ultraviolette Strahlen, welche nur in Lösung Einfluß haben, es erfolgt eine Reduktion zu $FeCl_2$, was bei Sonnenstrahlen längst bekannt ist. Ueber Reaktionen organischer Substanzen mit Ferrichlorid unter Lichtwirkung siehe die Handbücher der Photochemie.

Eisenoxyd als Mineral, Eisenglanz, verändert sich nicht mit Radium.

Eisenoxyd mit Borax zusammengeschmolzen gibt ein braunes Glas, welches mit Radium dunkler und trübe wird. Dasselbe Glas wird in Sauerstoff erhitzt lichter und gelb, in Wasserstoff dunkler, in Schwefeldampf schwarz[1]).

Das Mineralgel Diadochit, welches nach Césaro die Formel $(Fe_2O_3)_2(SO_3)_2P_2O_5 . 12\,H_2O$ hat, braun (33^n), wird nach 14 Tagen mit Radium orange (4^p).

Sehr lichtempfindlich sind die Mischungen dieses Salzes mit Oxalsäure, worüber Lemoine Untersuchungen angestellt hat[2]). Ein von mir erprobtes Ferrooxalat wurde bedeutend dunkler nach 20stündiger Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen von 6^t bis 6^q, Radiumbestrahlung ergab kein Resultat.

Ueber Ferrozyankalium, Rhodaneisen, Berliner Blau siehe Kap. VII bei organischen Farbstoffen.

Kobalt, Nickel.

Kobaltoxyd, in Borax geschmolzen, verändert seine Farbe mit Radium trotz langer Einwirkung (30 Tage) nicht. Der künstliche Saphir, welcher mit Kobalt gefärbt ist, bleibt ebenfalls unverändert.

Kobaltsulfat, $CoSO_4 . 7\,H_2O$, als Kristall, war nur eine Spur mehr dunkelrot geworden[3]).

Die Kobaltverbindungen sind lichtempfindlich. Von Nickelverbindungen ist bekannt, daß sie im Lichte nachdunkeln, mit

---

[1]) W. Hermann, l. c. S. 382.
[2]) Compt. rend. 120, 441 (1894).
[3]) C. Doelter, l. c. Mitt. I, S. 10.

Radium habe ich keine untersucht. Nickelsulfatkristalle verwittern im Lichte[1]).

Mangan

Wegen der Wichtigkeit der Manganverbindungen für die Farben der Edelsteine und Gläser habe ich viele Manganverbindungen untersucht.

Manganchlorür, $MnCl_2 . 6 H_2O$, kristallisiert, verändert sich nur sehr unwesentlich in der Farbe bei Anwendung von Radium (von 31^s zu 30^q), bedeckt sich aber mit einer Verwitterungsrinde, diese bildet sich auch bei der Behandlung mit ultravioletten Strahlen, ohne daß sich die Farbe dabei verändert. Eine Lösung desselben Salzes wurde durch Radium nach sieben Tagen nur wenig verändert, dagegen hatten ultraviolette Strahlen mehr Einfluß, die Farbe wurde von ursprünglich rosa mehr violett bis purpur, nach 20 Stunden 23^s, rein purpur.

Manganborat, rosa, wurde mit Radium wenig verändert.

Mangankarbonat als Mineral, Rhodochrosit von Nagyag, bleibt unverändert. Das Mangansilikat Rhodonit, $CaMnSi_2O_6$ bleibt ebenfalls unverändert mit Radium. Ein Manganidokras ändert sich ebenfalls nicht (vgl. S. 25).

Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, ist auf Papier lichtempfindlich, ein Gemenge dieses Salzes mit Leim auf Papier gestrichen war bei siebentägiger Radium-Bestrahlung wenig verändert, etwas dunkler. Mit ultravioletten Lichtstrahlen wurde es nach 20 Stunden dagegen heller, nämlich von 34° zu 34^q bis 34^r. An Kaliumpermanganat-Kristallen wurde mit Radium keine Veränderung bewirkt.

Boraxglas, durch Zusammenschmelzen von Borax mit Manganoxyd erhalten, hat eine braunrote Farbe, 32^l, es wird mit Radium trüb und dunkelbraun, 33^m, und überzieht sich überdies mit einer weißen Verwitterungsrinde. Mit Röntgenstrahlen wurde ein anderes Manganglas nach 32 Stunden mehr violett, von 22^r zu 24^q. In Stickstoff, bei 330^0 erhitzt, wird Manganoxydboraxglas von 32^l zu 32^{i-h}, also kaum verändert.

Ultraviolette Strahlen verändern die Farbe des durch Radium mehr braun gewordenen Glases nicht mehr zurück. Die Farbe,

---

[1]) Dobroserdow, Beibl. d. Ann. d. Phys. **25**, 132 (1891).

welche Radium dem Manganoxyd verleiht, ist jedoch ziemlich labil gegen Wärme, da schon bei 88° das braune Glas heller geworden war, von 33ⁿ zu 35°, allerdings ist der Unterschied nicht groß.

W. Hermann[1]) hat das durch Zusammenschmelzen von Borax mit Manganoxyd erhaltene Glas in verschiedenen Gasen erhitzt. In Leuchtgas wurde es lichter, aber bedeckte sich mit undurchsichtigen Stellen. In Schwefeldampf blieb es wie in Sauerstoff unverändert, in Wasserstoff wurde es rötlich. Manganhaltige Silikatgläser wurden mit Radium und ultravioletten Strahlen violett, siehe darüber das Kapitel Gläser. Schmilzt man Manganverbindungen mit Soda, so erhält man bekanntlich eine blaugrüne Schmelze, welche in ultraviolettem Lichte sehr schnell stark verblaßt und mehr bläulich wird.

Manganhydroxyd, kolloid, als Sol, und zwar aus Formaldehyd und Kaliumpermanganat dargestellt, wird nach 35 Tagen von 33ⁿ zu 33°, also braungelb, ohne wirklich zu koagulieren. Dieselbe Lösung, durch ultraviolettes Licht behandelt, ergab nach zwei Stunden teilweise Ausfällung. Nach Chastaing soll sich Manganhydroxyd im roten Lichte rascher oxydieren als im Dunkeln[2]).

Chrom

Chromverbindungen spielen insbesondere bei den allochromatischen diluten Färbungen der Edelsteine und vieler Mineralien eine große Rolle und deshalb war die Untersuchung von Chromverbindungen besonders wichtig.

Chromoxyd, Cr_2O_3, grün, bleibt in festem Zustande unverändert. Chromoxyd in Borax gelöst, ist dagegen stark veränderlich, es wird mit Radium ziemlich rasch trübe und dunkelbraun, von 11°, grün, wird es 7ᶜ, gelbbraun; durch Bogenlicht wird es wieder mehr grüngelb und schließlich gelb, 4ⁱ, auch durchsichtig. Dagegen zeigte das nicht mit Radium behandelte Chromboraxglas im ultravioletten Lichte keine Veränderung.

W. Hermann erhitzte dieses Chromglas in verschiedenen Gasen und erzielte in Leuchtgas eine mehr gelbe Färbung, in

---

[1]) l. c. S. 384.

[2]) Ann. de chim. 11, 145 (1877).

Schwefeldampf wurde es gelbgrüngrau, in Ammoniak verblaßt es. Das Chromglas, in Stickstoff erhitzt, wurde nur eine Spur heller, in Sauerstoff etwas mehr gelb.

Eine Mischung von Chromoxyd mit farblosem Natronglas, und zwar in gleichen Mengen, gibt eine dunkelgrüne kristallinische Masse, die in Radium sich nur äußerst wenig im Sinne des Dunkelns änderte.

Chromchlorid, Cr_2Cl_3, kristallisiert, bleibt mit Radium wie mit ultravioletten Strahlen unverändert, trotz langer Bestrahlung.

Kaliumdichromat, kristallisiert, zeigt mit Radium trotz 30tägiger Bestrahlung kaum eine merkliche Veränderung, da es nur eine Spur mehr rein rot wird. Anders verhalten sich jedoch Lösungen und mit organischer Substanz in Berührung stehendes Kaliumdichromat. Filtrierpapier, mit einprozentiger Lösung getränkt, veränderte sich nach 20tägiger Bestrahlung von 6^t zu 7^u, es wurde also viel heller und eine Kleinigkeit mehr gelb. Es ist bekannt, daß auch dieses Salz in Berührung mit organischen Substanzen bei Belichtung sich stark verändert. Eine Lösung von Kaliumdichromat in Wasser war wenig heller geworden.

Chromazetat mit Borax im Wasserstoffstrom geschmolzen gibt ein grünes Glas (15^m), welches mit Radium trotz 20tägiger Bestrahlung unverändert blieb, wie auch eine zehnstündige Einwirkung von ultravioletten Strahlen nichts änderte.

Chromsäure, CrO_3, kristallisiert, zeigte nach 20tägiger Bestrahlung keine Farbenveränderung, ebensowenig wie bei Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte. Die Lösung dagegen wurde etwas dunkler in letzterem Falle. Mit Leim gemengt auf Papier aufgetragen wird sie mit Radium etwas heller (6^s statt 6^v), dagegen mit ultravioletten Strahlen weit dunkler und gelbgrau 35^z statt 6^q nach 40 Stunden.

Chromalaun, $K_2Al_2S_4O_{16} . 24\ H_2O$, kristallisiert in Oktaedern. Kleinere Kristalle zerfallen unter der zwölfstündigen Einwirkung von Röntgenstrahlen in ein violettes Pulver unter Verwitterung. Noch größer ist die Einwirkung des Radiums. Auch hier zerfällt Chromalaun unter Wasserverlust und es bildet sich ein violettes Pulver; in verschlossener Röhre zerfällt jedoch

Chromalaun nicht, es ist dabei die Tension des Wasserdampfes von Wichtigkeit.

Der Wassergehalt des Chromalauns beträgt nach einer Einwirkung von vier Wochen mit Radium nur mehr 24,2 Proz., während er früher 44,2 Proz. betrug[1]).

Auf 160° erhitzt wurde der verwitterte Chromalaun grün, wie das auch die frischen ursprünglichen Kristalle von Chromalaun bei derselben Temperatur tun.

Chromalaun in festem Zustand umgibt sich, wenn es den ultravioletten Strahlen ausgesetzt wird, mit einer weißen Verwitterungsrinde, also so wie bei Radiumeinwirkung.

Chromalaunlösung verändert sich durch Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen, die Lösung war ursprünglich blau mit violetter Fluoreszenz 19^q bis 20^q und wurde nach 20 Stunden 16^m bis 17^m, nach 30 Stunden 16^n bis 17^n, nach 80 Stunden also bedeutend dunkler aber auch bläulichgrün. Aehnlich verändert sich in dieselbe Lösung eingetauchtes Filtrierpapier, das eine zartviolette Farbe zeigte, nach 20 Stunden ist es deutlich bläulichgrün. (Vgl. Nachtrag.)

Chromhydroxyd in Lösung aus Chromazetat hergestellt in einem dünnen, 2 mm weiten Röhrchen ist farblos mit leisem Stich ins Blaugrüne, es wurde mit Radium vom 5. Mai bis 21. Mai deutlich violettblau, 20^t bis 21^p. Im ultravioletten Lichte wurde keine Veränderung der Farbe beobachtet.

Wolfram

Natriumwolframat in wässeriger Lösung ist farblos; nach 40stündiger Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen war es etwas gelblich geworden. Mischungen desselben mit Zitronensäure wurden nach Liesegang blau im Sonnenlichte (siehe darüber die Handbücher der Photochemie). Mit Radium wird die Lösung des reinen Natriumwolframates nicht verändert.

Molybdän

Molybdänsäurelösung, mit Leim gemengt auf Papier gestrichen, wurde durch Radium nach siebentägiger Bestrahlung unverändert gefunden, dagegen wirken hier die ultravioletten

[1]) Nach einer Bestimmung von Dr. Himmelbauer.

Strahlen dahin, daß die orangegraue Farbe (34^{n}) in graugrün (36^{r}) umgewandelt wurde. Weiße Molybdänsäure, H_2MO_4 und MO_3, werden im Lichte bei Gegenwart organischer Substanz grünlich[1]).

Das Mineral Wulfenit, $PbMO_3$, kommt in hellgelben und roten Kristallen vor, Radium änderte die Farbe nicht.

Von Interesse ist das Mineral Ilsemannit, $MO_2 . 4 MO_3$, welches nach Cornu ein Kolloid ist. Dessen wässerige blaue (18^{p}) Lösung wird durch Radium heller, fast farblos, durch ultraviolette Strahlen mehr blaugrün 16°.

Blei

Bleiverbindungen, wie Oxyd, werden meistens durch Licht verändert. Durch Radium wird Chlorblei etwas gelblich. Bleisulfat, Anglesit ($PbSO_4$) von Monteponi, farblos, wird durch Radium schwach bläulich; auch in der Natur kommt solcher blauer Anglesit, der vielleicht durch Radium auf Erzgängen seine Farbe erhielt, vor.

Pyromorphit, Bleiphosphat ($Pb_5Cl[PO_4]_3$) ist bräunlich und zeigte mit Kathodenstrahlen schwache gelbgrüne Phosphoreszenz, nach der Bestrahlung war es etwas mehr braun, dieselbe Wirkung haben Radiumstrahlen.

Dr. Himmelbauer erhielt bei Wulfenit ($PbMO_4$), Vanadinit, vanadinsaurem Blei ($Pb_5[VO_4]_3Cl$) keine Veränderungen mit Radium.

Schwefelblei. — Nach Schönbein oxydiert sich Schwefelblei, PbS, in dünnen Schichten zu Bleisulfat[2]) mit ultravioletten Strahlen.

Amorphes Schwefelblei, welches in einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat dem Radium durch 14 Tage ausgesetzt war, wurde teilweise kristallin und bildete sich Bleiglanz. Diese Umwandlung erhielt ich auch ohne Radium, aber erst nach mehreren Monaten[3]).

---

[1]) Vgl. Eder, Photochemie (Halle 1906), S. 181.
[2]) Fortschritte d. Phys. 522 (1850).
[3]) Zeitschr. f. Kristallogr. **10** (1885).

Kupfer

Reine anorganische Kupferverbindungen werden im Lichte zumeist nur wenig verändert.

Das Mineral Atacamit, $Cu_2Cl(OH)_3$, wurde nach 32tägiger Bestrahlung mit 1 g Radiumchlorid nicht verändert.

Silber

Auf die Lichtumwandlungen der Silberverbindungen kann hier nicht eingegangen werden; es wird auf die Lehrbücher der Photochemie verwiesen. Nur einige Umwandlungen mit Radium, die noch unbekannt sind, mögen erwähnt werden.

Chlorsilber färbt sich im Lichte bräunlichviolett. Feuchtigkeit befördert diesen Prozeß, dagegen ist trockenes Chlorsilber im luftleerem Raum unempfindlich. Bei der Zersetzung bildet sich Ag_2Cl [1]). Natürliches kristallisiertes Hornsilber wurde mit Radium nach 20tägiger Bestrahlung wenig mehr braun, ebenso im ultravioletten Licht, hier aber kräftiger. Ein Oktaeder von künstlichem Chlorsilber wurde mit Radium nach sieben Tagen bräunlich, von 31 m wurde es dunkelviolettbraun.

Natürliches kristallisiertes Jodsilber, AgJ, von Andreasberg, grau, wird schwarzgrau nach siebentägiger Bestrahlung mit Radium.

Natürliches kristallisiertes Bromsilber, AgBr, gelblichbraun, wird nach siebentägiger Bestrahlung mit Radium wenig verändert.

Kolloides Silber, in Agar-Agar, braunrot, wurde durch Radium mehr blutrot.

Gold

Durch Durchleiten eines Stromes von 220 Volt gelang es, eine Quarzplatte mit Gold rosa zu färben, diese wird dann weder durch Radium noch durch ultraviolettes Licht verändert. Ueber das Ausfällen von kolloiden Goldlösungen vgl. Kap. VIII. Eine sehr verdünnte schwachgelbliche Lösung von Goldhydrosol mit Formaldehyd erzeugt, wurde nach 20tägiger Radiumbestrahlung stärker gelb; eine konzentrierte Lösung war dunkler rot geworden, teilweise erfolgte Fällung.

---

[1]) Eder, l. c. S. 156.

IV. Die Verfärbung der Gläser

Es wäre sicher von großem Interesse, bei den in der Technik vorkommenden hellen Gläsern deren Färbemittel zu eruieren und gleichzeitig damit die Verfärbung mit Radium zu verfolgen, was dann, da man sich auf mehr sicherem Boden als bei Mineralien bewegt, auch für die Färbemittel der letzteren von Wichtigkeit wäre. Leider entstehen auch da große Schwierigkeiten, da wenige genaue Analysen von Gläsern existieren und es hier vor allem auch auf die in winzigen Mengen vorkommenden Elemente ankommt, welche meistens nicht berücksichtigt werden. Eine große Anzahl farbloser oder nahezu farbloser Gläser verschiedener Fabriken ergab hauptsächlich vier verschiedene Färbungstypen mit Radium: amethyst, rauchgrau, braungelb, goldgelb, dazwischen viele Uebergänge.

Man hat dieselben Typen wie bei den Quarzvarietäten, und da ist es auch von Interesse, zu erfahren, wie sich dann diese Gläser beim Erhitzen in Gasen verhalten, auch hier tritt eine Entfärbung schließlich ein, aber in verschiedenen Gasen ist die Entfärbungstemperatur verschieden, und es tritt in einzelnen Fällen eine Verstärkung der Farbe bei gelinder Temperaturerhöhung ein, was bei anderen nicht der Fall ist.

Die goldgelbe Radiumfarbe beobachtete ich bei fast farblosen Gläsern, die aus der Schott'schen Glasfabrik stammen und die mir Herr W. Haitinger, Direktor der Auerwerke übergab; sie scheint selten zu sein, die Farbe stimmt mit der des natürlichen Citrins überein (vgl. S. 22).

Sehr bekannt ist die Braunfärbung, und zwar beobachtet man bei gleichlang exponierten Gläsern verschiedene helle bis dunkelbraune Färbung, was darauf schließen läßt, daß der höhere oder niedere Gehalt an färbenden Bestandteilen die Ursache dieser Färbung ist. Auch einen Uebergang zwischen Goldgelb und Hellbraun beobachtete ich bei einem Schott'schen Glase.

Ein anderes Glas, welches einen merklichen Mangangehalt enthält, neben einer Spur von Eisenoxydul, wurde nach 21 Tagen Bestrahlung mit 1 g Radiumchlorid amethystfarben, eine Temperaturerhöhung auf 180° ergab keine Aenderung. Erhitzen im Stick-

stoff auf 330° ergab keine merkliche Veränderung. Im Sauerstoffstrom wird es bei 240° etwas intensiver rot, von 22P zu 24P, rosa, bei 400° wurde es jedoch fast farblos und zeigte nur einen Stich in Rosa; von Interesse ist es aber, daß auch Gläser ohne Mangangehalt sich ähnlich verhalten. So hatte ein farbiges Glas aus der Schott'schen Fabrik eine sehr schöne Amethystfarbe ganz ähnlich der natürlichen erhalten, die chemische Untersuchung ergab keine Spur von Mangan. Allerdings kann ja das Färbemittel in so geringen Mengen vorhanden sein, wie wir aus der Untersuchung der Edelsteine erfahren haben, daß es analytisch nicht nachweisbar ist. Dagegen wies dieses Glas einen merklichen Gehalt an Fluor auf. Eisen fehlte auch hier. Demnach könnte die violette Radiumfärbung sowohl durch Mangan bewirkt sein, aber auch bei fehlendem Mangangehalte auftreten und durch einen Gehalt von Fluormetall verursacht sein, die Aehnlichkeit mit Flußspat ist vorhanden.

Einige Gläser, die braun geworden waren, wurden von Dr. Dittler untersucht und ergaben stets einen Eisengehalt und gar keinen oder minimalen Mangangehalt. Daraus läßt sich aber nicht folgern, daß das Eisen die Ursache der Färbung ist, denn auch Bergkristall wird bräunlich oder gelblich ohne eine Spur Eisen zu enthalten. Immerhin könnte das Eisen mitbeteiligt sein an der durch Radium verursachten Färbung. W. Ramsay glaubt, daß die Braunfärbung des Glases einem Kaligehalt, die Violettfärbung einem Natrongehalt zuzuschreiben ist, was bei den von mir untersuchten Gläsern nicht zutrifft. Zu erwähnen ist auch, daß Rohre aus demselben Glas hergestellt, mit Radium nicht immer dieselbe Färbung gaben.

Bei Gläsern wie bei Edelsteinen sind es oft nur ganz unbedeutende Verunreinigungen, welche die Färbung hervorbringen und die in den Analysen nicht hervortreten, die meistens nur zu technischen Zwecken ausgeführt sind. Delachanal[1]) hat nach einer anderen Methode gearbeitet, indem er im Vakuum Glas schmolz und die Sublimationsprodukte untersuchte. In einem sehr alten Glas, welches durch Sonnenstrahlen violett geworden, fand er Chlornatrium, Natrium-, Kaliumsulfat und arsenige Säure.

[1]) Compt. rend. 148, 639 (1907).

Von Interesse ist auch das Goldrubinglas des Handels; daß das stark gesättige Glas sich mit Radium nicht änderte, ist ja begreiflich, es wurde daher das sogenannte farblose **Goldrubinglas**, welches vor dem Einwärmen aus dem Hafen gezogen wurde, verwendet; ich verdanke dieses der Reich'schen Glasfabrik.

Mit Kathodenstrahlen phosphoresziert es, wenn auch schwächer, mit bläulichem Schimmer, es wird dabei bräunlichgelb gefärbt (34^{s}). Nach siebentägiger Radiumbestrahlung war ein Würfel braungelb geworden, und zwar am dunkelsten an jener Fläche, welche unmittelbar neben dem Radiumpräparat lag, von da wird die Farbe immer schwächer. Von roter Färbung war nichts sichtbar. Ultraviolette Strahlen hatten trotz langer Bestrahlungsdauer auf das farblose Glas keinen Einfluß. Es wurde nun das gelbbraune mit dem farblosen Stück gleichzeitig erwärmt. Bei 280° wird ersteres heller, bei 320° stark violett (22^{m}) und so blieb es beim Erkalten. Nochmals erhitzt, wird es bei ca. 450° fast farblos und hatte beim Erkalten nur einen roten bis violetten Stich. Das nicht mit Radium behandelte farblose Glas war unverändert geblieben.

Bekanntlich wird die Bildung des Goldrubinglases als Umwandlung einer molekulardispersen festen Lösung in kolloide Lösung aufgefaßt[1]), wobei die molekulardispersen Teilchen bei der Erhitzung und dem nachherigen schnellen Abkühlen verschmelzen sollen. Nach Zsigmondy ist das Gold in diesem Glas in zwei verschiedenen Formen enthalten, der Hauptsache nach als übersättigte kristalloide Lösung, während ein Bruchteil in Form von Keimen vorhanden ist, die bei hohen Temperaturen als Wachstumszentren dienen, die aber so klein sind, daß sie die Homogenität kaum beeinträchtigen.

Verhalten im ultravioletten Lichte

Stärker gefärbte Gläser zeigten hier keine Veränderung, nur farblose Gläser zeigen manchmal ein Violettwerden, welches einem Mangangehalt zugeschrieben wird. Im gewöhnlichen Lichte

---

[1]) R. Zsigmondy, Erkenntnis der Kolloide, 128 (1905); vgl. Wo. Ostwald, l. c. S. 320.

werden auch manche Gläser sehr stark violett, allerdings erst nach vielen Jahren[1]).

Durch Radium gefärbte Gläser gehen im ultravioletten Lichte eher zurück. Ein ursprünglich farbloses, durch Radium goldgelb gewordenes Glas war nach 30 Stunden Bogenlicht 2^u, also blaß geworden, ein bräunliches war nach 40 Stunden mehr graugelb, ein rauchbraunes war von 31^s nach 10 Stunden 31^u und nach 20 fast farblos geworden. Das früher erwähnte amethystfarbene Glas wurde schwächer violett (21^t). Während also manche Gläser direkt durch Licht violett werden, ist hier mehr das umgekehrte der Fall. Die Ursachen lassen sich nicht übersehen, jedenfalls wirken bei Gläsern Radium- und ultraviolette Strahlen entgegengesetzt.

Einfluß der Wärme auf durch Radium veränderte Gläser

Bei manchen durch Radium veränderten Gläsern ist die erworbene Farbe so labil, daß sie schon bei geringer Temperaturerhöhung bei 88° teilweise schwindet, bei weiterer Temperaturerhöhung auf 200° werden manche durch Radium veränderte Gläser wieder farblos, und zwar sowohl braune wie gelbe und violette. Doch haben die verschiedenen Gläser nach ihrer chemischen Zusammensetzung nicht dasselbe Verhalten. Ein eisenhaltiges Glas war durch Radium gelbbraun geworden und ist bei 88° hellgelb. Bis 180—200° erwärmt, wurde es nach 20 Minuten farblos. Aber andere Gläser verhalten sich nicht ganz so.

Es wurden ein gelbes, ein gelbbraunes, ein rauchfarbenes und ein amethystfarbenes Glas erhitzt, wobei diese Farben durch längere Radiumbestrahlung erworben waren. In Sauerstoff werden bei 250° die beiden ersten Gläser hell und nahezu farblos. Ein späteres Erhitzen in Kohlensäure bei 350° änderte nichts mehr.

Anders verhalten sich das rauchfarbene und das amethystfarbene Glas sowohl beim Erhitzen in Sauerstoff als auch in Kohlensäure, sie werden nämlich intensiver gefärbt, z. B. das oben, S. 49, erwähnte; erst bei höherer Temperatur, über 400°, werden auch sie farblos.

---

[1]) Vgl. auch R. A. Gartner, Amer. Chem. Journ. 39, 157 (1908).

Ein durch Radium goldgelb gewordenes Glas wird bei etwas unter 400° im Wasserstoffstrom farblos, ebenso verhält sich ein braunviolettes Glas (32^t), auch im Chlorstrom wurden diese Gläser bei 400° entfärbt. In Kohlensäure war bei 200° das amethystfarbene noch ganz unverändert, das bräunlichviolette war mehr purpur, 41^t, geworden, die zwei gelben, 5^u und 6^u, waren mehr orange, 4^u, geworden. Bei 400° war nur das amethystfarbene noch nicht ganz entfärbt. Dieses ist von allen das widerstandsfähigste. In diesem Glase war kein Mangangehalt nachweisbar, wohl aber, wie früher erwähnt, ein Gehalt an Fluor.

Alle diese Gläser werden aber merkwürdigerweise in Wasserstoff entfärbt, auch diejenigen, die in Sauerstoff und Kohlensäure wohl ihre Färbung bewahrt oder sogar bei 250° verstärkt hatten, allerdings war die angewandte Temperatur bei Wasserstoff etwas höher, aber auch unter 400° war schon alles entfärbt. Die Gläser entfärben sich also viel schneller mit Wasserstoff als mit Sauerstoff, also umgekehrt wie das Steinsalz; hier liegt also eine reduzierende Wirkung vor, die die Entfärbung bewirkt, bei Steinsalz dagegen wohl eine mehr oxydierende.

Die entfärbten Gläser erhalten durch abermalige Bestrahlung mit Radium die frühere Farbe wieder.

Von intensiv gefärbten Gläsern war ein blaues Kobaltglas ganz unverändert, ein durch Kupfer grüngefärbtes und ein durch Eisenoxyd braungefärbtes war durch Radium wenig verändert worden, aber doch eine Spur heller. Die zwei letzteren Gläser wurden auf 630° im Sauerstoffstrom erhitzt, wobei sie anfingen zu erweichen; nach dem Erkalten zeigte das grüne Glas eine etwas hellere Farbe, von 14^n wurde es 14^r—15^k, also einen Stich ins Blaugrüne, während das gelbe Glas mehr ins Bräunliche sticht und dunkler wurde, von 5^r zu 4^l. Diese Gläser verdanke ich der Reich'schen Glasfabrik. Diese intensiv blau und grün gefärbten Gläser bieten wenig Interesse. Auch ein rotgelbes Arsenglas zeigte keine Veränderung.

Interessant ist auch das natürliche Glas Moldawit, welches nach Fr. Sueß von Meteoriten stammt. Dieses grünliche, eisenhaltige Glas (13^{l-m}) wird mehr grasgrün (14^r) mit Radium.

Leider bringen meine Untersuchungen keine völlige Klarheit der, wie es scheint, sehr schwierigen Frage, was das verschiedene

Verhalten der Gläser gegenüber Radium bedingt und welche Rolle dabei Eisen, Mangan, Fluorkalium haben, oder ob es sich dabei um Ionisierung von Natriumsilikat bez. Kaliumsilikat oder etwa um ein anderes Element handelt.

V. Die Färbungen des Steinsalzes

Literatur:

R. Abegg. Wiedem. Ann. **62**, 425 (1897).

E. Becquerel. Compt. rend. **101**, 209 (1885).

Cornu, F. Beitrag zur Kenntnis des blauen Steinsalzes. — N. Jahrb. f. Mineral. **1** (1908).

— Noch einmal zur Frage des blauen Steinsalzes. — Centralbl. f. Mineral. **17** (1907).

Dudenhausen, H. Optische Untersuchungen an Flußspat und Steinsalz. — N. Jahrb. f. Mineral. **1**, 23 (1904).

Elster und Geitel, H. Ann. d. Phys. **62**, 599 (1897).

Focke, Fr., und Bruckmoser, Jos. Ein Beitrag z. Kenntnis d. blaugefärbten Steinsalzes. — Tscherm. Mineral.-petrogr. Mitt. **25**, 46 (1906).

Giesel, F. Ueber künstliche Färbung von Kristallen der Haloidsalze der Alkalimetalle durch Einwirkung von K- u. Na-Dampf. — Berl. Ber. **30**, 156 (1897).

Goldstein, E. Ueber Nachfarben und die sie erzeugenden Strahlungen. — Berl. Ber. **222** (1901). Wied. Ann. **54**, 391 (1895).

Hermann, W. Ueber die Einwirkung oxydierender und reduzierender Gase auf die Färbung einiger Mineralien. — Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 370 (1908).

Holzknecht, G. Ueber die Erzeugung von Nachfarben durch Röntgenstrahlen. — Verh. d. d. phys. Ges. **4** (1902).

Kraatz-Koschlau, K. v., und Wöhler, L. Die natürlichen Färbungen der Mineralien. — Tscherm. Mineral.-petrogr. Mitt. **18**, 309 (1899).

Kreutz, F. Ursache der blauen Färbung des Steinsalzes. — Ber. d. Krakauer Ak. **147** (1891).

— Steinsalz und Fluorit, ihre Farbe, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. — Ibid. **118** (1895).

— Aenderungen an einigen Mineralien und Salzen unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen oder Natriumdämpfen. — Ibid. **122** (1896).

Ochsenius, C. Die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze. — (Halle 1877.)

— Blaues Steinsalz aus den Egeln-Staßfurter Kalisalzlagern. — N. Jahrb. f. Mineral. **18**, 177 (1886).

Ochsenius, C. Ueber einige Funde aus dem Muttersalzlager von Douglashütte. — N. Jahrb. f. Mineral. **1**, 274 (1889).
— Centralbl. f. Mineralogie 381 (1903).
Piescznek. Pharm. Zeitg. **50** (1905); **51**, 700 (1906).
Prinz, W. Observations sur le sel gemme blanc et bleu. — Bull. d. la soc. belge de Géologie **22**, 63 (1908).
Schmidt, G. C. Ueber künstliche Färbung von Kristallen der Haloidsalze durch Einwirkung von Kalium- und Natriumdampf. — Ann. d. Phys. **27**, 243 (1903).
Siedentopf, H. Ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen. — Physik. Zeitschr. **6**, 855 (1905).
— Ueber künstlichen Dichroismus am blauen Steinsalz. — Verh. d. deutsch. physik. Ges. **9**, 621 (1907).
Stěrba, J. — Jahrb. f. Radioaktivität und Elektronik **4**, 306 (1908).
Weinschenk, E. Natürliche Färbungen der Mineralien. — Tscherm. Mineral.-petrogr. Mitt. **19**, 144 (1900). Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 375 (1896).
Wittjen, B., und Precht, H. Zur Kenntnis des blaugefärbten Steinsalzes. — Berl. chem. Ber. 1454 (1883).
Wöhler, L. Natürliche Färbungen der Mineralien. — Chemiker-Zeitung **1**, 484 (1900).
— Beitrag zur diluten Färbung der Alkali- und Erdalkalihalogenide. — Zeitschr. f. anorg. Chem. **47**, 364 (1905).
— und Kasarnowski, H. Beitrag zur diluten Färbung der Alkali- und Erdalkalihalogenide. — Zeitschr. f. anorg. Chem. **47** (1905).
Wiedemann, Fr., und Schmidt, G. C. Gefärbte Alkalihalogenide. — Ann. d. Phys. **54**, 604 (1895).
— Ibid. **56**, 201 (1895).
— Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1976 (1903).
— Ann. d. Phys. **64**, 78 (1897).

* * *

Mit den Färbungen des Steinsalzes, insbesondere des blauen, haben sich Physiker, Chemiker, Mineralogen wie Geologen und Bergleute beschäftigt. Die Frage ist in der Tat eine hochinteressante, wie aus dem ziemlich reichhaltigen Literaturverzeichnisse hervorgeht. Es herrschen über die Färbungen des Steinsalzes sehr verschiedene Ansichten; das Problem ist zwar von verschiedenen Seiten angefaßt worden, es sind Erhitzungsversuche gemacht worden, Untersuchungen mit Kathodenstrahlen, künstliche Färbungen mit Natriummetall, wie auch ultramikroskopische Untersuchungen, trotzdem kann ich der Ansicht Cornu's, die Frage sei definitiv gelöst, höchstens darin bei-

pflichten, daß eine Reihe älterer Ansichten gegenstandslos geworden ist, aber die Färbung des Steinsalzes kann noch nicht als sichergestellt gelten. Lassen wir die ältere Ansicht, daß es organische Farbstoffe seien, vorläufig beiseite, so bleiben besonders noch die Möglichkeit anorganischer Oxyde, dann die von Natriumsubchlorid und metallischem Natrium zu berücksichtigen.

Die letztgenannte hat gegenwärtig viele Anhänger, und es läßt sich nicht leugnen, daß sie auch bisher am meisten Wahrscheinlichkeit hatte, während die durch ein Subchlorid etwas an Bedeutung verloren hat und haben sich Goldstein, Siedentopf und Cornu dagegen erklärt. Die ältere Ansicht, daß es sich bei dem blauen Steinsalz nur um eine rein optische Erscheinung handle, wurde von Wittjen und Precht sowie Ochsenius vertreten, sie dürfte aber jetzt weniger in Betracht kommen.

Wichtige Untersuchungen verdanken wir F. Kreutz; er war ursprünglich der Meinung, daß phosphorsaures Eisen die Ursache der Blaufärbung sei, auch das Berlinerblau zog er in Erwägung. Kreutz hat zuerst 1895 durch Natriumdampf die Blaufärbung künstlich dargestellt und sich gegen ein Subchlorid Na_2Cl ausgesprochen; auch gelang es ihm, eisenhaltigen Fluorit von Cumberland durch Erhitzen zu entfärben und durch Kathodenstrahlen blau zu färben, wie auch K_2SO_4 sich blau färbt. Kreutz glaubt doch an den Einfluß einer beigemengten Eisenverbindung.

E. Becquerel wies zuerst die Färbung von Chlornatrium in Braun durch Kathodenstrahlen nach.

F. Giesel färbte Haloidsalze durch Kalium- oder Natriumdampf blau, wobei er bemerkte, daß die Farbe von der Natur des betreffenden Salzes nicht von der des Dampfes abhängig sei. Goldstein zeigte, daß Kathodenstrahlen Steinsalz gelb bis braun färben, mäßig erhitzt geht das Braun manchmal in Blau über.

Wiedemann und G. Schmidt glauben, daß bei der Einwirkung von Kathodenstrahlen sich ein Subchlorid bildet, sie wiesen alkalische Reaktion nach; nach ihnen erzeugen Kathodenstrahlen lockere Verbindungen, ihre Wirkung ist aber keine solche, bei der Chlor in Freiheit gesetzt wird, es erfolgt jedoch

Trennung von Natrium und Chlor. Daß organische Farbstoffe die Ursache der Färbungen seien, verfochten K. v. Kraatz-Koschlau und Wöhler. Später nimmt Wöhler Na_2Cl als Pigment an, während H. Siedentopf das freie Natrium als Färbemittel in Anspruch nimmt. Die Ansicht, daß organische Farbstoffe maßgebend seien, ist öfters verfochten worden. Es läßt sich in der Tat in den farbigen Steinsalzen Kohlenwasserstoff nachweisen und vielleicht wenn auch nicht ausschließlich in diesen, so sind doch vorwiegend farbiges Steinsalz und Kohlenwasserstoffe aneinander gebunden. Vielleicht liegt ein genetischer Zusammenhang vor, indem diese eine Reduktion des Natriumchlorids begünstigen.

Siedentopf begründet die Ansicht, die zuerst Elster und Geitel aussprachen, daß metallisches Natrium das Färbemittel sei, näher.

Auch Cornu [1]) hat eine Reihe von Momenten hervorgebracht, welche die Ansicht Giesel's und Siedentopf's stützen, insbesondere spricht nach beiden die Mikrostruktur des blauen Steinsalzes für jene Ansicht. Die Färbung der ultramikroskopischen Teilchen stimmt mit den von R. W. Wood an Häuten von Natriummetall beobachteten Färbungen, wie auch natürliches und künstliches Blausalz ultramikroskopisch übereinstimmen. Natürliches und künstlich gefärbtes Salz werden durch einen orientierten Druck dichroitisch. Ferner zeigt das natürliche und das künstliche Blausalz beim Auflösen Gasentwicklung. Auch erwähnt Cornu als Beweise für seine Ansicht noch den Umstand, daß die Entfärbung beim Erhitzen in freier Luft rascher vor sich geht als in geschlossenem Gefäß oder Paraffin, was schon Kreutz beobachtete, und daß W. Hermann in meinem Laboratorium beobachtete, daß auch blaues Steinsalz sich beim Erhitzen in Wasserstoffgas nur langsam entfärbt. Cornu weist aber auch auf den Unterschied zwischen dem künstlichen und natürlichen Blausalz hin, der darin besteht, daß letzteres beim Erhitzen zuerst violett wird und erst dann farblos. Giesel beobachtete bei künstlichem gelben Salz zuerst Rosa, dann Blauviolett, schließlich Violett und Blau.

---

[1]) Centralbl. f. Min. (1908) S. 32 und (1909) S. 165.

Focke erhielt Braunrötlich, Blaupurpurviolett, dann beim Abkühlen wieder Blau.

Cornu fand bei seinen künstlichen Salzpräparaten: zuerst Purpur, dann Violett, schließlich wurden sie farblos.

Siedentopf und nach ihm Cornu sind der Ansicht, daß Radium die Färbung des blauen Steinsalzes bewirkt habe, letzterer erwähnt, daß das Vorkommen des blauen Salzes an die Kluftausfüllungen gebunden ist, wo die Emanationen ihre Wirksamkeit leichter entwickeln konnten, und daß nach Precht in den Staßfurter Salzablagerungen Radiumemanationen eine große Rolle spielen.

Focke erhielt wie Goldstein, Holzknecht, Giesel durch Kathodenstrahlen Braunfärbung. Er färbte durch Natriumdampf farbloses Steinsalz gelb und blau. Bruckmoser beleuchtete mit Haschek blaues Steinsalz mit allen Spektralfarben und erhielt Braunfärbung; er kommt zu keinem sicheren Resultate bezüglich des Pigments.

Cornu hat interessante Versuche durch Pressen sowohl von natürlichem Steinsalz verschiedener Färbung als auch von künstlich durch Na-Dampf gefärbtem angestellt. Er konstatierte bei beiden die Erwerbung von Pleochroismus; fluoreszierende Stücke verloren dagegen durch Pressen die Fluoreszenz.

Nach Cornu verändert sich gepreßtes Steinsalz weit rascher beim Belichten, und im Magnesiumlicht wird braunes, künstlich gefärbtes Salz schon innerhalb einer nach Sekunden zählenden Belichtung grünlichblau, während ungepreßte Stücke unverändert bleiben; bei der Erhitzung vor dem Bunsenbrenner wurden die grünlichblauen Stücke wieder purpurfarbig. Auch durch Kathodenstrahlen gefärbte Präparate verhalten sich identisch.

Cornu macht auch auf die alkalische Reaktion als Beweis für die Ansicht, daß Natrium die Ursache der Blaufärbung sei, aufmerksam, die schon Wiedemann und Schmidt, Kraatz-Koschlau und L. Wöhler beobachtet hatten, ferner auch auf die Gasentwickelung beim Lösen.

W. Prinz hat in neuester Zeit wieder Schwefel und organische Substanz als Färbemittel herangezogen. Demnach ist zwar gewiß bis jetzt die Wahrscheinlichkeit, daß die blaue Färbung

durch kolloides Natrium hervorgebracht sei, groß, indessen gibt es ganz wesentliche Unterschiede, wie aus meinen Untersuchungen hervorgeht, und das ist das Verhalten des künstlichen und natürlichen Blausalzes bei Erhitzen, bei der Einwirkung von Radium und von Kathodenstrahlen. Es gibt auch Forscher die der Ansicht sind, daß keine chemischen Unterschiede zwischen gewöhnlichem und blauem Salz existieren, sondern physikalische, vgl. R. Abegg, l. c.

In der Natur kommen bei Steinsalz alle möglichen Farben vor: gelb, rosa, braun, violett, blaugrün, blau, schwarzblau, und auch bei künstlich gefärbten beobachtet man dieselben Farben. Daß aber zwischen beiden gewisse Unterschiede bestehen, wurde bereits erwähnt.

Ich habe nun gerade diejenigen Punkte einer erneuten Untersuchung unterworfen, welche Differenzen zwischen natürlichem und künstlichem Salz aufweisen, und da erschien mir eine vergleichende Untersuchung mit Radium-, ultravioletten und Kathodenstrahlen, sowie aber auch das Studium der Erhitzung in verschiedenen Gasen mit Temperaturmessungen notwendig. Der Güte des Herrn Dr. Cornu verdanke ich sehr schönes künstlich mit Natriumdampf gefärbtes Salz, sowie auch gepreßtes, auch solches von Focke hergestelltes wurde untersucht.

Dr. W. Hermann[1]) hat in meinem Laboratorium bereits einzelne Erhitzungsversuche darüber ausgeführt und konstatiert, daß in Luft blaues und violettes Steinsalz schnell farblos wird, und zwar daß die dunkelblauen zuerst violett werden, dann blaßblau und schließlich wasserhell, und in Sauerstoff und Leuchtgas ein ähnliches Verhalten eintritt, daß ebenso in Schwefeldampf eine Entfärbung eintritt; letzterer Versuch hat Bedeutung, weil vermutet wird, daß Schwefel an der Färbung beteiligt sei[2]). Auch in Stickstoff und Ammoniak erfolgte Entfärbung. In Wasserstoff geht diese langsamer vor sich als in Luft, Sauerstoff und Stickstoff. Die Temperatur war bei diesen Versuchen bis ca. 600° gesteigert worden.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 388 (1908).
[2]) Prinz, l. c.

Erhitzungsversuche mit blauem Steinsalz in verschiedenen Gasen

Es wurde bereits der Versuche Erwähnung getan, die Farbenfolge beim Erhitzen festzustellen, doch sind die Resultate widersprechende. Ich habe nunmehr natürliches Steinsalz, dann mit Na-Dampf gefärbtes, welches ich der Güte des Herrn Dr. Cornu verdanke, und auch mit von ihm hergestelltem pleochroitischen Salz Versuche in Sauerstoff, Kohlensäure, Chlorgas, Wasserstoff mit Temperaturmessungen angestellt. Die Versuche wurden in einer mit einer Wolframlampe stark beleuchteten Glasröhre vorgenommen, in welcher sich ein Thermoelement zur Beobachtung der Temperatur neben den zu untersuchenden Stücken befand. Die Gase waren früher durch Schwefelsäure geleitet. Zuerst machte ich einen Erhitzungsversuch, und zwar mit einem Staßfurter Salz, das im Innern blauschwarz, am Rande farblos war, wobei die Erhitzung im Sauerstoffstrome stattfand. Erst bei 340° wird eine geringe Veränderung bemerkt, das blaue Steinsalz wird am Rande violett, bei 360° geht diese Farbe in Purpur über, doch bleibt der innerste dunkle Teil noch bläulich; der Versuch wurde unterbrochen und es zeigte sich, daß der innere dunkle Teil in der Tat noch blauschwarz war, die Umrandung war purpurfarben (21^n), der äußerste Rand farblos, doch ist dieser farblose Teil jetzt viel breiter geworden als vor der Erhitzung.

Das Salz wird jetzt nochmals erhitzt und zeigt dieselben Erscheinungen wie früher. Bei 385° wurde es plötzlich ganz farblos. Es wurden nun im Sauerstoffstrom noch mehrere Stücke erhitzt, und zwar zunächst das durch Pressen dichroitisch gewordene Steinsalz, und dabei konstatiert, daß dasselbe bei 250° heller und etwas violett geworden, aber noch Pleochroismus zeigt. Ferner zeigte sich, daß bei 300° ein helleres Stück farblos, ein dunkleres jedoch bei 300° noch hell blaugrau war und erst bei 380° farblos wird; es wurde dadurch bewiesen, daß die Farbe je nach der Intensität bei etwas verschiedenen Temperaturen schwindet.

Es wurden weiter 1. hellblaues pleochroitisches Salz, 2. natürliches unverändertes dunkelblaues und 3. künstlich gefärbtes Salz untersucht.

	250°	300°	350°	360°	200°	100°	20°
1. Hellblaues Salz	rosa	farblos	—	—	—	—	—
2. Dunkelblaues Salz	heller blau	heller	mehr violett	fast farblos	Spur violett	blaß rosa	blaß violett
3. Künstl. gefärbtes Salz	rot	purpur	bräunlich	sehr hell	braun	hellbraun	hellbraun.

Dies zeigt, daß auch das blauschwarze natürliche Salz noch nicht bei 360° ganz entfärbt ist. Bei einem weiteren Versuch ward auf 600° erhitzt[1]); es wurden untersucht 1. natürliches gelbes Steinsalz von Kalusz, 2. dunkelblaues von Staßfurt, 3. hellblaues von dort, 4. mit Kaliumdampf gefärbtes, violettgraues, fast undurchsichtiges Steinsalz, 5. violettes mit Kalium gefärbtes und 6. ein mit Natrium gefärbtes violettblaues.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
200°	unveränd.	unveränd.	heller	violettblau	dunkler violett	mehr violett
300°	„	heller	farblos	„	violett	mehr purpur
350°	„	„	„	dunkelviolett	„	„
400°	mehr braun	farblos	„	violett	„	dunkelviolett
500°	rotbraun	„	„	purpur	rötlich	heller blau
600°	rot	„	„	hellrot	fast farblos	fast farblos
20°	rot	„	„	gelbrot	„	fast farblos rosa Stich.

Die Entfärbungstemperatur liegt also bei natürlichem blauen Steinsalz bei 300° und bei dunkelblauem zwischen 350 bis 400°, die künstlich gefärbten werden erst bei 600° fast farblos, aber nicht ganz; gelbes wird bei 200° braun, bei 600° rot und überhaupt nicht farblos; dieses gelbe Salz dürfte seinem Verhalten nach eine Eisenverbindung enthalten, die mit Sauerstoff erhitzt Eisenoxyd, Fe_2O_3, gibt, welches rot ist.

Die Erhitzung in Wasserstoff gibt wieder andere höhere Temperaturen.

---

[1]) Ich verdanke dieses Herrn Dr. Görgey, während die Staßfurter Stücke mir gütigst von Herrn Dr. Precht überlassen wurden.

	260°	300°	350°	400°	450°
1. Natürliches dunkelblaues Salz	unveränd.	unveränd.	violett	blaß violett	farblos
2. Hellblaues Salz	„	violett	„	farblos	„
3. Mit Natrium gefärbtes Salz	„	Spur violett	rosa	rot	dunkelrot
4. Pleochroitisches natürliches Salz	„	heller violett	violett	blaß violett	farblos.

Bei weiterer Erhitzung verändert sich nur noch 3., es wird bei 510° rosa, bei 590° zinnoberrot, bei 470° ist es purpur, bei 350° rosa, bei 250° sehr hellrosa, bei 20° wird es sehr hellrosa; alle anderen sind farblos.

In Kohlensäure wurde dasselbe blauschwarze Salz und ein mit Natrium gefärbtes erhitzt.

	300°	400°	450°	300°	150°	100°	20°
Natürliches Salz	blau	violett	hellviolett	purpur	violettblau	bläulich	blaßblau
Künstlich gefärbtes Salz	unv.	rotblau	rot	braun	heliblau	bräunlich	bräunlich.

Das blauschwarze Stück hatte einen hellblauen Hof gehabt, der jetzt verschwunden ist. Die Entfärbungstemperatur ist auch hier bei den naturfarbenen niedriger, nämlich bei ca. 480° gelegen, während das künstliche nicht farblos wurde.

Im Chlorstrom wurde neben den beiden anderen noch ein durch Druck pleochroitisch gewordenes natürliches blaues Salz erhitzt.

	20°	240°	270°	300°	400°	430°	500°
Natürliches Salz, blauschwarz	blauschwarz 19c	unv.	violett	farblos	farblos	farblos	farblos
Blaues Salz, durch Druck dichroitisch	hell blau-violett 18i	violett	„	„	„	„	„
Mit Natrium gefärbtes blaues Salz	dunkel blau-violett 21e	unv.	ganz blau	purpur-rot	purpur	gold-gelb	hell-gelb.

Beim Erkalten war das künstlich gefärbte Salz gelb (2^{s-t}), die übrigen farblos.

Die Entfärbung des natürlichen Steinsalzes tritt hier bei niedrigerer Temperatur auf als in Sauerstoff, beide, künstlich gefärbtes wie natürliches, verhalten sich also ziemlich verschieden in den verschiedenen Gasen, wie aus dem vorhergehenden

erhellt. Insbesondere ist dies allerdings bei verschiedenen Temperaturen eintretende Farbloswerden des natürlichen Steinsalzes nicht mit dem des künstlichen übereinstimmend. Das künstliche entfärbt sich erst bei hoher Temperatur, die 600° weit übersteigt, während bei 280° bis 480° das natürliche sich in allen Gasen entfärbt. Ferner stimmen die Farbenveränderungen von Kunstsalz und Natursalz nicht überein; allerdings ist zu erwähnen, daß verschieden gefärbte Salze nicht die gleiche Entfärbungstemperatur haben. Wenn Natrium allein als Färbemittel dienen würde, so müßten die Verhältnisse für beide Salze dieselben sein, auch ist in Luft die Temperatur, bei welchem natürliches Steinsalz farblos wird, weit unter dem Siedepunkt des Natriums, zirka 780°, gelegen. Bezüglich der Entfärbungstemperatur des hellblauen und des dunkelblauen Steinsalzes spielt die Geschwindigkeit, mit welcher die Entfärbung erfolgt, eine Rolle; da jedoch die Temperatur bei den Versuchen rasch stieg, so kann bei derselben Temperatur die zur Entfärbung nötige Menge von Gas eine Rolle spielen, d. h. die dunkle Varietät braucht beispielsweise mehr Sauerstoff, dazu auch längere Zeit, um sich zu entfärben; während dieser Zeit ist aber nach den Versuchsbedingungen die Temperatur eine höhere geworden, es könnten daher diese nicht sehr großen Temperaturunterschiede wenigstens zum Teil darauf zurückführbar sein. Von Wichtigkeit ist ferner der Vergleich von künstlich gefärbtem und natürlichem Steinsalz bei der nämlichen Behandlung mit Radium; auch hier ist keine Uebereinstimmung.

Versuche mit Radium- und ultravioletten Strahlen

Giesel u. a. haben gezeigt, daß Steinsalz durch Radium verändert wird. Es zeigt sich aber, daß verschiedenfarbiges Steinsalz sich auch nicht gleichmäßig verhält. Es wurden Salzvorkommen verschiedener Fundorte: Staßfurt, Wieliczka, Aussee, Kalusz untersucht, und zwar gelbes, blaues, violettes, schwarzblaues, farbloses.

Farblose Stücke werden je nach Dauer der Bestrahlung und Dicke des Präparates mehr oder weniger stark bräunlichgelb bis orange oder gelblich. Röntgenstrahlen wirken schwach. Kathodenstrahlen geben mehr gelbbraune Färbung, Phosphoreszenz konnte

ich dabei nicht beobachten. Betrachten wir zuerst die Radiumfärbung, so sehen wir, das einzelne blaßblaue Stücke von Kalusz, Wieliczka, Staßfurt und Aussee alle orange, die dickeren intensiver gefärbt wurden als die dünnen Platten; 4^s—4^r ist die gewöhnliche Farbe, bei ganz dünnen 4^t. Ein petroleumhaltiges Steinsalz von Wieliczka war ebenfalls 4^r—4^s geworden. Sehr intensiv blau, schwarzblau gefärbte Stücke werden aber nicht gelblich, sondern oft fast gar nicht verändert, so wurde ein Stück 18^i nur zu 18^h geändert.

Ein violettes Steinsalz wurde nach sieben Tagen durch Radium rosa, nach halbstündiger Behandlung mit ultravioletten Strahlen war es farblos. Ultraviolette Strahlen verändern blaues Steinsalz, das intensiver gefärbt ist, wenig, die Farbe wird etwas blasser, einzelne Stücke waren 80 Stunden lang ausgesetzt, es erfolgte ein nicht starkes Ausblassen, ein bis zwei Nuancen der Farbenskala.

Ein Staßfurter Salz, das durch siebentägige Radiumbehandlung 17^{i-h} geworden, war nach 30 Stunden 19^n geworden, also mehr reinblau und die Färbung blasser, die Aenderung ist ziemlich gering.

Violettes Steinsalz. Durch ultraviolette Lichtstrahlen wird violettes Steinsalz in verhältnismäßig kurzer Zeit heller und dabei auch bläulich gefärbt.

Ein Steinsalz von Staßfurt wurde nach 40stündiger Bestrahlung von 22^q, violett, zu 20^n, bläulich, aber auch merklich heller.

Dieses Stück wurde nun auch der Radiumbehandlung unterworfen und ward noch mehr ins Blaue, 20^p, umgewandelt, also nicht gelb.

Dasselbe violette Steinsalz war aber auch direkt der Radiumbestrahlung ausgesetzt worden und wurde dabei nach sieben Tagen von 22^{r-s} zu 29^{q-r}, also rosa. Nach darauf folgender $1\frac{1}{2}$stündiger Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen ist es jetzt farblos.

Dagegen zeigt die Bestrahlung mit Bogenlicht auch bei blauschwarzem Steinsalz allmählich ein Verblassen; dieses Steinsalz von Staßfurt zeigt in einem farblosen hexaedrischen Spaltstück einen fast schwarzen Flecken mit blauem breitem Saum.

Nach 20 Stunden war kaum ein Unterschied bemerkbar, aber nach 30 Stunden war der blaue Saum, der früher tiefblau war, viel heller geworden und auch der schwarze Kern war mehr blau geworden. Der farblose Teil blieb unverändert. Ein polychromes, fluoreszierendes, blauviolettes Steinsalz wurde nach 60 Stunden deutlich blaugrün, mit Kathodenstrahlen wurde dasselbe mehr blau.

Gelbes Steinsalz wurde durch Radium ein wenig mehr orange, ultraviolette Strahlen verstärkten die Farbe. Wir sehen also, daß das Radium wahrscheinlich eine chemische Veränderung hervorbringt, der dann das ultraviolette Licht meist entgegenwirkt.

Es erübrigt noch, des gepreßten blauen Steinsalzes zu gedenken, welches auch mit ultravioletten Strahlen behandelt wurde, ohne daß die Aenderung groß war, dagegen wurde dasselbe mit Radium nach sieben Tagen rosa (von 22^{o-p} zu 25^{p}). Ultraviolettes Licht hatte den durch Pressung erhaltenen Pleochroismus nicht zerstört. Das gepreßte Steinsalz hatte durch Radiumbestrahlung seinen Pleochroismus fast ganz verloren.

Verschiedenfarbige Stücke von Steinsalz, mit Na künstlich gefärbt, wurden mit ultravioletten Lichtstrahlen behandelt. Nach 40 Stunden war ein rotbraun fluoreszierendes Stück 19^{f} geworden, mehr blau; ein Stück (22^{m}) fluoreszierendes Braun und Violett wird ganz braun in derselben Zeit. Ein zweites Stück 20°, also violett, war wenig verändert, nach 10 Stunden 21^{p}, nach 20 Stunden trat keine weitere Veränderung ein. Das letzte Stück, zweifarbig, wurde zum Teil dunkler, 22^{d}, der hellere Teil ist ziemlich gleich geblieben, 22^{n}, nach 100 Stunden erschien 20^{e} und 20^{m}, also mehr blau und eher dunkler. Wir sehen, daß die verschiedenen Stücke sich ungleich verhalten und jedenfalls nicht wie die natürlichen, die stets heller oder farblos werden.

Die bei den früher erwähnten Erhitzungsversuchen farblos gewordenen Stücke wurden wieder mit Radium bestrahlt. Ein mit Sauerstoff entfärbtes wurde nach sieben Tagen orange; ein durch Erhitzen im Kohlensäurestrom farblos gewordenes Steinsalz, früher blau, wurde orange (4^{t}) nach fünftägiger Bestrahlung mit Radium; ein anderes ursprünglich hellblaues, dann entfärbtes, wurde stark orangebraun (5^{q}).

Künstlich mit Na gefärbtes Steinsalz wurde durch Erhitzen im Sauerstoffstrom bräunlich (33^r), nach fünf Tagen Radiumbestrahlung wurde es nur wenig verändert gefunden, 33^q—34^q.

Ein im Sauerstoffstrom erhitztes natürliches dunkelblaues Steinsalz, das bei 400° farblos geworden war, wurde nach siebentägiger Bestrahlung mit Radium ebenfalls orange (4^t). Ein im Chlorstrom erhitztes natürliches dunkelblaues Steinsalz von Staßfurt wurde farblos und dann durch sieben Tage dem Radium ausgesetzt, es war nur eine Spur gelblich. Ein zweites künstlich gefärbtes Steinsalz, im Chlorstrom hellgelb geworden, hatte die Farbe 2^r angenommen, das ist zinnoberrot, nach sieben Tagen Radiumbestrahlung.

Daraus geht hervor, daß das in Gasen entfärbte Steinsalz sich so verhält wie das farblose oder blaue, es wird orangegelb, nur das im Chlorstrom erhitzte erhält diese Farbe nicht ganz, die blaue Farbe kam nie mehr zum Vorschein. Das künstliche, erhitzte Blausalz wird zinnoberfarbig oder rötlichbraun. Beim Erhitzen werden die durch Radium gefärbten Stücke farblos. Interessant waren zwei hellblaue durch Erhitzen ganz entfärbte natürliche Steinsalzstücke von beträchtlicher Größe, die durch Radium die Farben 5^q und 5^s angenommen hatten. Beim Erhitzen entfärbte sich das letztere bei ca. 260°. Das andere größere wird bei 260° heller aber mit Purpurfärbung, bei 330° ist nur eine Spur von violett noch bemerkbar, die auch nach dem Erkalten verblieb, bei 450° war auch dieser violette Schimmer definitiv verschwunden.

Was die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf Steinsalz anbelangt, so blieb blaues blau. Ein ziemlich dunkles polychromes, blau bis violett gefärbtes Stück wurde dunkler, die Aenderung ist nicht groß, es zeigte nur schwache bläulichgrüne Phosphoreszenz; dagegen wird ein mit Natrium künstlich blau gefärbtes fast schwarz mit blauem Schimmer; Lumineszenz erfolgte hier nicht.

Die Farben, durch Radium erhalten, sind sehr labil, vergehen spontan am Licht und, wie wir sahen, durch ultraviolette Strahlen sehr schnell; auch beim Erhitzen auf 88° wird ein Blässerwerden beobachtet. Das S. 63 erwähnte Stück mit rosa Radiumfärbung wurde nach einigen Tagen im Dunkeln violett.

Verblassen von blauem Steinsalz beim Durchsenden eines elektrischen Stromes. — Ein ähnliches Stück, wie das früher erwähnte, mit schwarzblauem Kern und blauem Saum war zwischen zwei Platinelektroden eingeklemmt und dann der Straßenstrom von 220 Volt durchgeschickt worden. Das Ampèremeter zeigte keinen merklichen Durchgang an infolge des sehr großen Widerstandes des Steinsalzes, trotzdem zeigte sich nach sechs Stunden eine, wenn auch nicht bedeutende Aufhellung des gefärbten Steinsalzes. (Vgl. die Versuche von F. Kreutz, l. c.)

Von großer Wichtigkeit ist eine Untersuchung, die mir nach Schluß des Manuskriptes zuging, in welcher G. Spezia sich speziell mit der Frage nach einem Ueberschusse von Natrium und der dadurch verursachten alkalischen Reaktion beschäftigt. G. Wiedemann und G. C. Schmidt hatten nachgewiesen, daß durch Kathodenstrahlen gefärbtes Chlornatrium alkalische Reaktion zeigt, und darauf auf Subchlorid geschlossen, während G. Spezia nachweist, daß auch farbloses Steinsalz alkalische Reaktion zeigt in genau demselben Maße wie das blaue. Spezia[1]) wendet sich gegen die Ansicht von Siedentopf.

Die Resultate meiner Untersuchungen ergaben ferner große Verschiedenheiten auch für die verschieden gefärbten natürlichen Salze.

Im allgemeinen entfärbt sich natürliches Steinsalz immer bei höchstens 480°, während künstliches im H-Gas und Cl-Gas eher stärker gefärbt wird bei einer bestimmten Temperaturerhöhung und erst bei noch weiterer wieder heller wird, ohne bei 600° farblos zu werden. Auch die Verfärbungen durch Radium und ultraviolette Strahlen sind verschieden, ebenso mit Kathodenstrahlen, und zwar sind es keine geringen Unterschiede, ja das Verhalten z. B. in ultravioletten Strahlen ist zum Teil entgegengesetzt. Mit Radium bestehen allerdings auch zwischen violettem, hellblauem, pleochroitischem, blauschwarzem natürlichen Salze größere Unterschiede, nur die entfärbten verhalten sich ziemlich gleichmäßig. Was nun die Unterschiede in der Färbung anbelangt, die sowohl naturfarbene wie künstliche untereinander zeigen, so könnten sie unter der Voraussetzung desselben Färbe-

[1]) Centralbl. f. Mineral. 1909.

mittels von der verschiedenen Konzentration des Färbemittels oder von verschiedenen chemischen Stoffen herrühren, z. B. von metallischem Natrium, Subchlorid, Suboxyd oder dgl.; da jedoch mit Natriumdampf gefärbte Steinsalze auch verschiedene Farben haben, so wäre die erstere Möglichkeit wohl die wahrscheinlichere, wenn auch die letztere nicht ausgeschlossen ist, denn es kann ja auch die Wirkung des Natriumdampfes die sein, daß sich durch seinen Einfluß auf NaCl ein Subchlorid bildet, welches dann eine andere Farbe hat als das reine Natrium, das blau sein dürfte. Aber es kann auch die Verteilung des Natriumdampfes eine verschiedene sein und es kann hier der Einfluß der Teilchengröße, der Dispersitätsgrad, zur Geltung kommen wie bei kolloiden farbigen Lösungen.

Die Hypothese, daß durch Radium entstandenes metallisches Natrium das Färbemittel des Steinsalzes sei, begegnet aber doch anderen Bedenken. Wie sollte durch Radium oder durch elektrische Entladungen diese Farbe in der Natur zustande kommen? Die Versuche ergaben, daß dadurch keine blaue Farbe erzeugt wird, sondern durch Radium Gelb bis Braun, erst wenn das durch Kathodenstrahlen gelbbraun gewordene Stück stark erhitzt wurde, so ist ganz vorübergehend eine blaue Färbung beobachtet worden, ehe es farblos wurde[1]), solche Verhältnisse erscheinen aber in einem Steinsalzlager ausgeschlossen.

Da aber Radium an farblosem Steinsalz überhaupt niemals eine blaue Färbung erzeugt wie Natriumdampf, so ist die Analogie überhaupt nicht vorhanden, und die gelbe Färbung könnte vielleicht eher durch Chlor, das durch Ionisation frei wurde, verursacht sein.

Auch aus meinen Untersuchungen läßt sich allerdings nicht unbedingt der Schluß ziehen, daß kolloides Natrium oder eine solche Verbindung von Natrium ausgeschlossen wäre, denn die Unterschiede ließen sich ja auch anders erklären, wie wir gesehen haben, aber so einfach wie früher ist die Sache nicht mehr, die Wahrscheinlichkeit jener Erklärung ist gesunken. Es handelt sich aber nur um mehr oder weniger wahrscheinliche

---

[1]) Goldstein, Berl. Ak. Ber. 1020 (1895). Ich habe ein solches Blauwerden nicht beobachtet, sondern wie oben erwähnt, höchstens violetten Stich.

Erklärungen und hier können auch andere Arten herangezogen werden. Man könnte auch an Vorhandensein von kolloidem Chlornatrium denken, das als Sol gelblichbraun ist, wie die Radiumfärbung, wobei allerdings noch eine nicht durch Radium eintretende Veränderung in Blau zu erklären übrig bliebe. (Vielleicht durch Reduktion vermittelst des Kohlenwasserstoffes.) Jedenfalls ist es nach dem gegenwärtigen Stande der Forschung unwahrscheinlich, daß die Blaufärbung durch Radium zustande kam.

Man hat vielleicht, durch die Hypothese der Natriumfärbung verführt, sich zu rasch gegen jene ältere Ansicht erklärt, welche organische Färbemittel als Färbungsursache in den Vordergrund schob. In Wirklichkeit spricht kein Grund absolut dagegen, denn Kohlenwasserstoffe sind ja vorhanden, der Grund der alkalischen Reaktion entfällt und die Entfärbung in Gasen, am leichtesten in Sauerstoff und Chlor, spräche für organische Substanz, weil durch Radium die Färbung nachher nicht wiederkehrt, sondern eine andere entsteht. Andererseits ändern sich organische Substanzen nicht in der Art, daß sie durch Radium stärker gefärbt werden, aber die lichtgelbe Radiumfärbung ließe sich durch Bildung von freiem Chlor erklären. So befriedigt keine der angeführten Hypothesen ganz und es bleibt das sehr komplizierte Problem auch weiter offen, worin ich Prinz und Spezia auch heute nach meinen Untersuchungen Recht geben muß.

VI. Die Farben der Edelsteine

Die Natur der Färbung der Edelsteine ist Gegenstand zahlreicher Forschungen gewesen; die Schwierigkeit der Untersuchung beruht hauptsächlich darin, daß das Färbemittel in so kleinen Mengen vorhanden sein kann, daß es sich der chemischen Analyse entzieht; nur die spektralanalytische Forschung kann hier zum Ziele führen, da jedoch die betreffenden Körper niemals ganz rein sind, weil Mineralien überhaupt in reinem Zustande in der Natur nicht vorkommen, so versagt manchmal auch sie, da oft mehrere Elemente konstatiert werden, von denen nicht festzustellen ist,

welches von ihnen als Färbemittel dient; wir haben hier noch größere Schwierigkeiten als bei den Gläsern.

Es ist daher zur Untersuchung nötig, andere Methoden aufzusuchen, zum größten Teil also indirekte. Als solche galt wenigstens früher das Darstellen eines künstlichen Edelsteines, welcher dieselbe Färbung zeigte wie der natürliche. Aber diese Methode führt zu unrichtigen Resultaten, denn man kann leicht einen durch Kobaltoxyd gefärbten Saphir darstellen, dessen Färbemittel aber nicht das des natürlichen ist, ebenso wie ich beispielsweise den Quarz durch Gold rosenfarbig machen konnte, was aber der natürlichen Farbe des Rosenquarzes keineswegs entspricht. Man muß daher die Veränderungen der möglichen Färbemittel durch verschiedene Agenzien gleichzeitig mit den Veränderungen der Edelsteine durchführen und beide vergleichen.

Wichtig ist die Verfärbung beim Erhitzen in Gasen; in dieser Hinsicht haben wir zweierlei Gruppen dilutgefärbter Körper, solche die sich in allen Gasen gleichzeitig entfärben, wie die Quarzvarietäten, und solche, welche sich verschieden verhalten in reduzierenden, oxydierenden, neutralen Gasen. In letzterem Falle tritt eine chemische Aenderung ein, in ersterem handelt es sich um physikalische, d. h. molekulare Veränderungen.

Allerdings sind die Unterschiede auch in verschiedenen Gasen oft mehr quantitative, es handelt sich um die Geschwindigkeit, mit welcher die Verfärbungsreaktion verläuft, und um die Verfärbungstemperaturen. Es läßt sich nicht immer feststellen, ob die Wärme allein wirkt oder ob eine chemische Veränderung etwa durch den Sauerstoff der Luft eingetreten ist, in manchen Fällen bilden sich verschiedene Oxyde.

Man kann bei der Entfärbung auch an die Möglichkeit einer chromatischen Polarisation denken, daß nämlich zwei Färbemittel vorhanden sind und daß, wenn eines davon etwa zerstört wird, das andere stärker hervortritt. Es ist immerhin möglich, daß zwei Färbemittel vorhanden sein können, indessen wollen wir auf dieser Hypothese nicht weiter aufbauen, sondern nur dort, wo dafür besondere Anhaltspunkte vorhanden sind.

Was nun die bisherigen Ansichten über Mineralfärbung anbelangt, so sind nach der einen Ansicht die Färbemittel Kohlen-

wasserstoffe[1]), nach der anderen seltene Erden[2]). Das Verhalten gegen Radium nach Erhitzen auf Rotglut spricht nicht für organische Substanzen, da es zeigt, daß die betreffenden Färbemittel nicht zerstört werden. Man muß daher auf eine einfachere Hypothese zurückkommen, daß wir es nämlich mit Färbemitteln zu tun haben, die anorganischer Natur sind, mit dem Stoffe eine chemische Verwandtschaft haben und in vielen Fällen sich leicht umwandeln lassen. Untersuchen wir zuerst die Stabilität der Mineralfarben. Gegenüber den verschiedenen Einwirkungen, wie Radium- und ultraviolette Strahlen, dann Erwärmung in verschiedenen Gasen, zeigt sich, daß idiochromatische Körper die stabilsten sind, denn die meisten hierhergehörigen Stoffe werden gar nicht oder nur wenig im festen Zustande verändert, wie dies auch bei organischen Farbstoffen der Fall ist. Dagegen sind die betreffenden Lösungen labiler und insbesondere sind es die kolloiden Zustände, sei es, daß man es mit sehr veränderlichen Solen oder auch mit Gelen zu tun habe (vgl. Kap. VIII). Hier zeigt sich die Tendenz zur Umsetzung bei amorphen Körpern wie bei Flüssigkeiten entsprechend ihrem, gegenüber den kristallisierten Körpern, größeren Energieinhalt.

Aus den Versuchen geht auch hervor, daß isomorph beigemengte Verbindungen viel stabiler als kolloide sind, und umgekehrt läßt sich schließen, daß, wo sehr stabile Färbungen vorkommen, dies stabileren isomorph beigemengten Verbindungen zuzuschreiben sein wird. Isomorphe Mischkristalle gehören zu den festen Lösungen[3]). Glas ist keine solche feste Lösung, sondern erstarrte flüssige Lösung; die Ausdehnung des Begriffes dieser festen Lösung auf Glas ist eine inkonsequente[4]), wenn man die isomorphen Mischkristalle als Typus der festen Lösung betrachtet, sie stammt aus älterer Zeit, in welcher fest und starr identifiziert wurde, während man später fest und kristallisiert[5]) zusammenfaßte (vgl. Kap. VIII). Dilut gefärbte Körper sind eher

---

[1]) v. Kraatz-Koschlau und Wöhler, l. c., vgl. die gegenteilige Ansicht in Chem. Ztg. 2 (1904).

[2]) Weinschenk, l. c.

[3]) G. Bruni, Feste Lösungen (Leipzig 1908).

[4]) C. Doelter, Rendiconti VI. congresso chimico intern. Roma (1906).

[5]) Vgl. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen (Leipzig 1904), S. 5.

zu den Adsorptionen zu rechnen und von den durch isomorphe Beimengung gefärbten zu trennen.

Ebenso wie bei Glas wird man bei Edelsteinen, bei Flußspat und Steinsalz kolloide Färbemittel, die zumeist mit der chemischen Beschaffenheit des gefärbten Körpers in Beziehung stehen, vermuten können.

Man ist gewöhnt, verschiedene Farben durch verschiedene Färbemittel, die sich chemisch unterscheiden, zu erklären. Ich halte dies nicht für unbedingt richtig. Ein und derselbe Stoff wird anders färben können, je nachdem er kolloid oder kristallisiert ist. Durch Erhitzen kann ein Kolloid in einen kristallisierten Körper übergehen und dann eine andere Farbe bekommen. Aber verschiedene dilute Färbungen lassen sich auch erklären durch verschiedene Konzentration eines und desselben Lösungsmittels, durch verschiedene Teilchengröße und ungleiche Entfernung der Teilchen.

Was die organischen Färbemittel anbelangt, so sind sie als idiochromatische Körper gegen Radium, ultraviolette Strahlen stabiler als die dilut gefärbten, können aber nach Erhitzen nicht wieder erscheinen; da bei den meisten Edelstein-Färbungen das Verhalten ein anderes ist, so ist ein organisches Färbemittel unwahrscheinlich, denn bei diesen kehrt dann die Farbe nicht wieder durch Radium.

Wahrscheinlich kolloide Färbemittel haben die Quarzvarietäten: Rauchquarz, Citrin, Rosenquarz, Amethyst. Letzterer zeigt aber in mancher Hinsicht ein anderes Verhalten, da er ziemlich stabil in seiner Farbe ist; vielleicht liegen hier zwei Färbemittel vor, ein stabiles und ein labiles, denn in der Hitze wird Amethyst entfärbt. Unter den vielen Hypothesen, die über seine Färbung aufgestellt wurden, sind zwei mehr gestützt, die von Nabl[1]), der Rhodaneisen vermutet und Eisen und Schwefel nachwies, sowie die Berthelot'sche[2]), wonach Mangan vorhanden ist. Auch K. Simon[3]) spricht sich dahin aus. Ich habe ebenfalls die Ansicht ausgesprochen, daß vielleicht

[1]) Nabl, Tscherm. Mineral.-petrogr. Mitt. 19, 273 (1900) und Sitz.-Ber. Wiener Akad. 108, 48 (1899).

[2]) Compt. rend. 147 (1906).

[3]) N. Jahrb. f. Mineral., Beil., 26 (1908).

Eisen und Mangan eine Rolle spielen könnten. Rhodaneisen selbst ist nach dem Verhalten mit Radium kaum möglich, da Rhodaneisen nach dem Erhitzen nicht mehr die frühere Farbe annimmt. Mangangläser werden ja durch Radium amethystfarben, aber auch manganfreie können diese Farbe annehmen.

Die übrigen Quarzvarietäten haben wahrscheinlich dasselbe Färbemittel, vielleicht liegt ein Zusammenhang mit dem von Warburg[1]) nachgewiesenen Natriumsilikat vor, daß durch Radium ionisiert wird. Indessen kann auch das Eisen eine Rolle spielen, denn eisenhaltige Gläser ähneln in ihren Färbungen, die sie mit Radium annehmen, sehr dem Citrin und Rauchquarz. Möglicherweise wird Natriumsilikat ionisiert, wobei sich ein Stoff bildet (Natrium?), der verschiedene Färbungen in verschiedenen Konzentrationen zeigt.

In den einzelnen Fällen ist allerdings die Natur des Färbemittels noch wenig bekannt, jedenfalls liegt eine große Analogie mit den Gläsern vor.

Rubin ist sehr stabil gefärbt und die Kunstrubine, die nur durch isomorphes Chromoxyd gefärbt sind, erhalten sich unveränderlich; das deutet auf ein isomorphes Färbemittel auch bei natürlichen Rubinen, was durch die chemische Untersuchung, die Chromoxyd Cr_2O_3, welches isomorph mit Al_2O_3 ist, ergab, bekräftigt wird; die veränderlichen Rubine dürften vielleicht zwei Färbemittel besitzen. Bei Saphiren ist ein Teil, nämlich die ganz dunklen, wenig veränderlich, die übrigen haben ein labiles, wahrscheinlich kolloides Färbemittel, über dessen Natur wir im unklaren sind, welches vielleicht auch eine Chromverbindung sein kann, wie das Verhalten der Chromalaunlösung und des kolloiden Chromoxydes zeigt; aber auch an kolloide Tonerde, die bläulich ist, könnte man denken oder an kolloides Aluminium.

Die Wirkung der ultravioletten Strahlen ist der des Radiums entgegengesetzt und Erhitzung bringt Farblosigkeit herbei mit Ausnahme des Falles der stabil gefärbten, dunklen Saphire. Auffallend ist, daß Radium in dem Aluminiumoxydhydrosole die bläuliche Färbung der Saphire hervorruft. Fig. 1 zeigt die Veränderung der Farben.

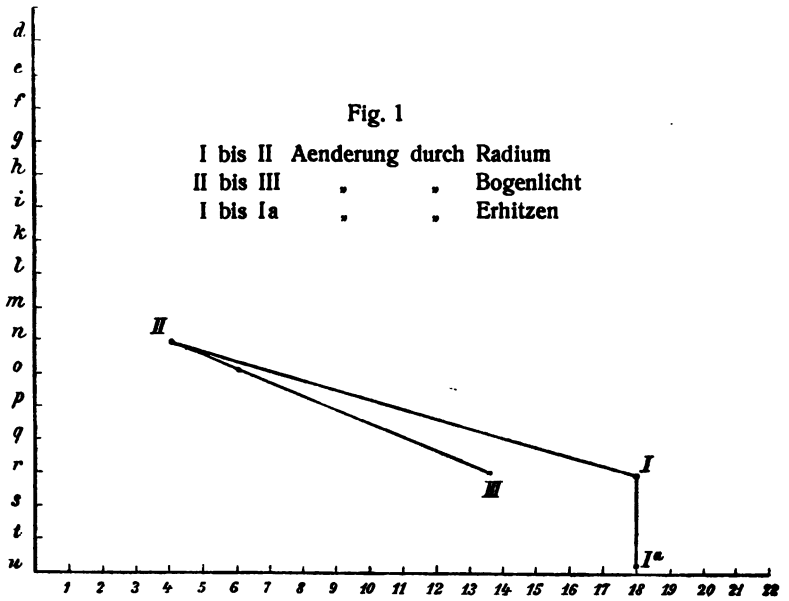
---

[1]) Ann. d. Phys. **32** (1871), **33** (1888), **41** (1890).

Die dunklen Saphire haben aber vielleicht ein stabiles blaues Färbemittel neben dem vermuteten labilen.

Fig. 1

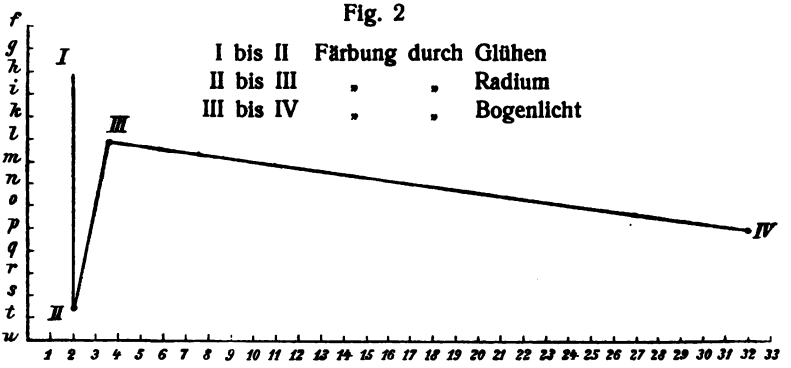
I bis II Aenderung durch Radium
II bis III " " Bogenlicht
I bis Ia " " Erhitzen



Die sehr labilen Färbemittel des Hyazinthes (Zirkons) und Topases dürften vielleicht auch kolloide sein; welches Metall jedoch auftritt, ist vorläufig unsicher. Der durch Erhitzen verblaßte Hyazinth nimmt durch Radium wieder seine Farbe an, auf welche aber ultraviolette Strahlen wie Erwärmung zerstörend wirken. (Fig. 2.)

Fig. 2

I bis II Färbung durch Glühen
II bis III " " Radium
III bis IV " " Bogenlicht



Grüne Zirkone dürften die Oxyde des Chroms oder die des Eisens enthalten, welche stabil sind. Allerdings ist auch durch Spezia im Hyazinth Eisen nachgewiesen, das aber nicht die alleinige Ursache der Färbung sein kann, wie man aus seinem Verhalten schließen kann, und das kaum die erwähnten Aenderungen bewirken dürfte. E. Haschek wies in einer von W. Hermann[1]) dargestellten Lösung des Zirkons Chrom spektralanalytisch nach.

Ueber die Topasfärbung wissen wir so gut wie gar nichts; es ist ein labiler, wahrscheinlich kolloider Farbstoff, der an den des Saphirs erinnert, doch wird der Farbstoff durch Erhitzen nicht zerstört, sondern nur verändert. Mancher Topas, z. B. der vom Ural, hat zarte Blaufärbung und durch Erhitzen in Gasen wird gelber Topas lila oder rosa, vielleicht liegen kolloide Aluminium- oder kolloide Chromverbindungen vor.

Ganz merkwürdig sind die Färbungen der Lithiumaugite Kunzit und Hiddenit. Das Färbemittel des letzteren ist mehr stabil, und man könnte an Cr_2O_3 als Vertreter des Al_2O_3 denken in der Formel $LiAlSi_2O_6$. Aeußerst labil ist die Farbe des Kunzites, welcher durch Radium schnell die Farbe des Hiddenites annimmt und sie ebenso schnell durch ultraviolette Strahlen verliert. Der Gegensatz ließe sich bei Annahme eines chemisch identen Färbemittels dadurch erklären, daß in dem einen Falle eine isomorph beigemengte, im anderen Falle eine kolloide Modifikation vorliegt. Die Umwandlung Kunzit-Hiddenit ist nur einseitig, denn es gelingt nicht, Hiddenit die Kunzitfärbung zu geben, was mit jener Anschauung übereinstimmen könnte. Auch muß betont werden, daß die Radiumfärbung bei Kunzit labil ist, im ultravioletten Lichte sich schnell ändert, während die Hiddenitfärbung stabil ist. Die ungemein starke Phosphoreszenz mit Radium läßt vermuten, daß Zinkoxyd, welches analytisch im Kunzit nachgewiesen ist (0,4 Proz.), die Ursache derselben sein kann; mit der Färbung dürfte das Zink nichts zu tun haben.

Von dilut gefärbten Edelsteinen erweist sich der Diamant als einer der stabilsten, denn sowohl Radium- als auch ultra-

[1]) W. Hermann, l. c.

violette Strahlen, wie die Erhitzung in Gasen haben nur wenig Einfluß. Bei Diamant liegt vielleicht keine kolloide Färbung vor, welches aber das Färbemittel ist, läßt sich nur vermuten, vielleicht liegen Ti, Cr vor. Bei manchen braunen vermute ich eine Titanverbindung, was mit der Violettfärbung in Stickstoffgas stimmt; es darf nicht vergessen werden, daß nach den synthetischen Versuchen von Haßlinger die Zugabe von Titan die Bildung von Diamanten begünstigt. Es ist daher leicht möglich, daß dasselbe Element im Diamanten enthalten wäre. Denkbar wären auch Chrom und Spuren von Eisen; das Muttergestein des Kapdiamanten ist Olivinfels, welcher auch chromhaltig ist, daher könnten jene beiden Elemente leicht vom Kohlenstoff aufgenommen werden, wobei andererseits auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß die erwähnten Metalle Ti, Fe, Cr auch als Karbide vorkommen.

Was den brasilianischen Diamanten anbelangt, welcher viel mehr Farbennuancen zeigt wie der vom Kap, so ist Titan darin wenigstens in den braunen sicher vertreten.

Flußspat. Dieses Mineral kommt in allen möglichen Farben vor, sein Verhalten erinnert in mancher Hinsicht an Steinsalz.

Es würde uns zu weit führen, alle Ansichten über die Färbung des Flußspates hier näher zu erörtern. Die ältere Ansicht G. Wyrouboff's[1]), Förster's[2]) bezog sich auf organische Substanz als Färbemittel, ihr pflichten Kraatz-Koschlau und Wöhler[3]) bei. Weinschenk[4]) bezieht sich auf Untersuchungen von O. Löw[5]), H. Becquerel[6]), H. Moissan[7]), wonach freies Fluor vorhanden sein soll, auch J. Königsberger[8]) spricht sich gegen die Anwesenheit von organischen Substanzen aus. H. W. Moore fand im Flußspat Einschlüsse von

---

[1]) Bull. soc. chim. **5**, 16 (1866).
[2]) Ann. d. Phys. **43**, 143 (1873).
[3]) Tschermak's Mineral.-petrogr. Mitt. **18**, 251 (1898).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 375 (1896).
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1144 (1881).
[6]) Compt. rend. **101**, 205 (1885).
[7]) Ibid. **133**, 669 (1901).
[8]) Tschermak's Mineral.-petrogr. Mitt. **19**, 148 (1899).

CO_2, CO, H, O, N; diese Einschlüsse verursachen aber weder die Thermolumineszenz noch die Fluoreszenz[1]).

Die Hypothese, daß Kohlenwasserstoffe die färbenden Bestandteile sind, läßt sich nach dem Verhalten mit Radium nach dem Erhitzen, welches den Flußspat farblos macht, schwer aufrecht erhalten. Die Hypothese, daß Mangan der färbende Bestandteil ist, ist zwar nicht ausgeschlossen, aber das Verhalten von Mangangläsern und Manganverbindungen überhaupt ist nicht übereinstimmend. Die Flußspate verschiedener Farbe wurden durch Radium ziemlich gleichmäßig in Grünlichblau bis Violettblau verändert, durch ultraviolette Strahlen erscheint die ursprüngliche Farbe wieder (s. Fig. 3).

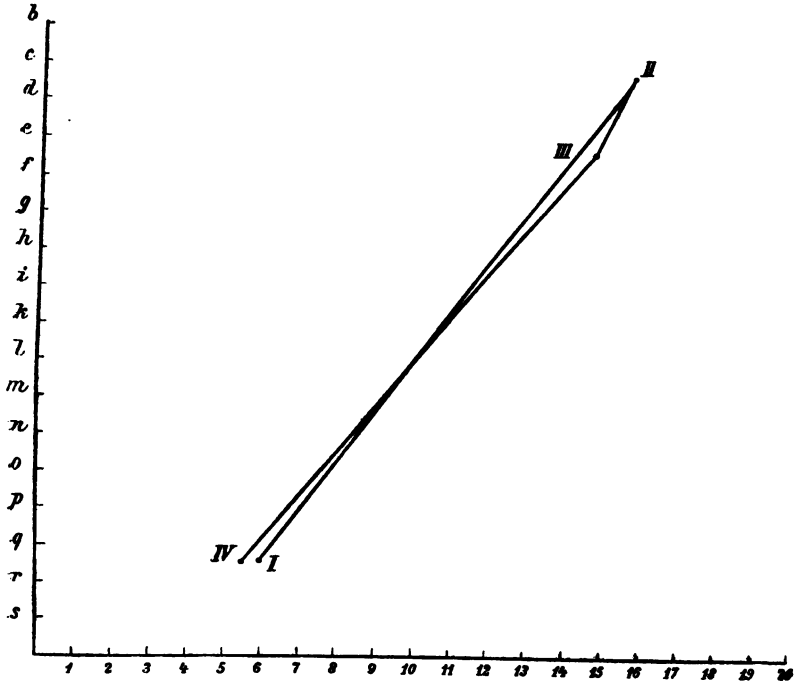


Fig. 3

I bis II Verfärbung durch Radium
II bis III spontane Verfärbung
III bis IV Verfärbung durch Bogenlicht

[1]) Beibl. d. Ann. d. Phys. 31, 88 (1907).

Das analoge Verhalten der fluorkalziumhaltigen Gläser zeigt, daß im natürlichen Flußspat die Färbung wohl nicht durch Manganverbindungen oder durch organische Substanzen erzeugt wird, sondern daß der Farbträger in Verbindung mit dem Fluorkalzium steht, doch ist ihre Färbung beim Erhitzen viel stabiler als bei Flußspat, da sie erst bei höherer Temperatur schwindet.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Flußspat und Steinsalz ist der, daß blaues Steinsalz nach dem Entfärben nicht mehr blau wird, während Flußspat auch dann seine frühere Farbe annimmt.

Hier ist ein kolloides Färbemittel recht wahrscheinlich, und zwar wäre wohl zunächst an Kalzium zu denken. Verschiedene Konzentration des Färbemittels, Abstand und Größe der Teilchen können verschiedene Farben erzeugen. Ob das freie Fluorgas, das im Flußspat nachgewiesen ist, auf die Färbung Einfluß hat, läßt sich nicht bestimmen. Man muß aber nicht gerade an Kalzium allein festhalten, auch hier wäre eine Art Subfluorid denkbar oder eine kolloide Kalziumverbindung von großer Labilität. Ich verweise noch auf Kap. X.

* * *

In folgender Tabelle stelle ich das Verhalten der wichtigsten Edelsteine zusammen:

Name	Ursprüngliche Farbe	Färbung durch Röntgenstrahlen	Färbung durch Kathodenstrahlen	Färbung durch Radium	Färbung durch ultraviolette Strahlen nach Radium	Färbung durch Erhitzen in Sauerstoff nach Radium	Färbung durch Erhitzen in Stickstoff nach Radium
Diamant	gelb	unveränd.	unveränd.	Spur mehr gelb	Spur mehr gelb	unveränd.	—
Diamant	braun	Spur violett	—	mehr violettbraun	mehr violettbräunlich	heller braun	mehr purpur
Saphir I	blau	gelbgrün	gelblich	gelbbraun	hellblau	farblos	bläulich
Saphir II	tiefdunkelblau	unveränd.	unveränd.	blau	unveränd.	hellblau	—
Rubin	blutrot	unveränd.	—	rein rot	Spur mehr violett	—	unveränd.
Hyazinth	braun	unveränd.	—	braun	heller	zinnobergrau	—
Zirkon	gelbgraugrün	—	—	mehr grau	Spur heller	mehr orangegrau	unveränd.
Rauchquarz	schwach braun	etwas mehr braun	mehr braun	schwarzbraun	Spur heller	farblos	—
Rosenquarz	zartrosa	schwach gelbbraun	—	braun	heller braun	farblos	—
Topas	weingelb	hellorangegelb	—	dunkelorange	lila	fast farblos	lila
Aquamarin	blaugrünlich	heller, mehr rein blaugrün	—	wie mit Röntgenstrahlen	unveränd.	—	—
Smaragd	sattgrün	unveränd.	—	Spur mehr rein grün	unveränd.	fast unveränd.	unveränd.

Färbung durch Radium in Gegenwart einer Stickstoffatmosphäre	Färbung durch Radium in Gegenwart einer Sauerstoffatmosphäre	Färbung durch Radium nach Entfärbung durch Erhitzen	Färbung durch Erhitzen in Sauerstoff	Färbung durch Erhitzen in Stickstoff	Färbung durch Erhitzen in reduzierenden Gasen	Färbung durch Erhitzen in Kohlensäure	Andere Veränderungen
—	—	—	bis 600° unveränd.	unveränd.	heller	unveränd.	—
—	—	—	bis 600° unveränd.	unveränd.	unveränd.	—	in Ammoniakgas unveränd.
bräunlichgelb	braungelb	braungelb	farblos	farblos	—	farblos	—
violettblau	—	—	Spur heller blau	—	—	—	—
—	—	—	unveränd.	unveränd.	—	unveränd.	—
dunkelrötlichbraun	heller braun	braun	heller	—	heller, Stich ins Braune	heller	in Ammoniakgas fast farblos
mehr blaugrün	—	—	grüngrau	gelbgrüngrau	dunkler grau	—	—
braun	schwach bräunlich	schwarzbraun	farblos	farblos	farblos	farblos	—
stärker rosa	Spur braun	schwarzbraun	farblos	—	farblos	farblos	in Ammoniakgas unveränd. In H_2O_2 wird braungefärbter heller
orangegelb	wenig verändert	orangegelb	rosa	lila	—	—	in Schwefeldampf grün
—	—	—	farblos	—	—	—	—
—	Spur blässer	Spur dunkler	heller, wenig verändert	—	wenig verändert	—	—

VII. Organische Stoffe

Bei der Wahl dieser Farbstoffe ging ich von dem Gesichtspunkte aus, möglichst verschiedene Arten von Farbstoffen zu untersuchen; es wurden daher neben wenigen Salzen organischer Säuren auch künstliche Farbstoffe und pflanzliche wie tierische Farbstoffe ausgewählt. Im allgemeinen bieten die Verfärbungen organischer Farbstoffe nicht das Interesse wie die anorganischen und ergeben sich hier nicht jene Verschiedenheiten wie bei letzteren.

Bei den künstlichen Farbstoffen wurden die Hauptgruppen[1]): Nitrofarbstoffe, besonders die Azofarbstoffe, ferner Diazofarbstoffe, Diphenylmethanfarbstoffe, Pyroninfarbstoffe, Oxyketonfarbstoffe und schließlich Azinfarbstoffe berücksichtigt, so daß also von den meisten wichtigeren Gruppen ein Farbstoff vertreten war.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß meistens sowohl die festen Körper als auch verdünnte wässerige Lösungen, dann mit letzteren getränkte Streifen von Filtrierpapier mit Leim gemengt den Radium- resp. den ultravioletten Strahlen unterworfen wurde; als Präparat diente hier ein Gläschen mit ca. 0,5 g Radiumchlorid.

Ueber das Verhalten organischer Farbstoffe gegenüber dem Sonnenlichte, welches ja von technischem Interesse ist, existiert eine umfangreiche Literatur, die hier nicht berücksichtigt werden konnte, nur ausnahmsweise wurde bei den betreffenden Stoffen auf solche Angaben hingewiesen, soweit es sich um die hier behandelten Fragen und nicht um rein technische handelt. Es ist ja bei der Verfärbung durch Licht, Radiumstrahlen usw. nicht gleichgültig, ob reine Farbstoffe oder Gemenge mit Leim, Dextrin behandelt werden; ferner ist bei Farbstoffen die Veränderung durch Licht wohl aber auch durch andere Bestrahlungen abhängig von der Art und Weise, wie der zu färbende Körper ist, welcher mit dem Farbstoff imprägniert wird.

Es wurden hier vor allem die reinen Stoffe untersucht, wobei es sich ergab, daß die meisten reinen organischen Farbstoffe

---

[1]) Siehe H. Wichelhaus, Organische Farbstoffe (Dresden 1909).

sich zumeist in gleichmäßigem Sinne durch Radium und ultraviolette Strahlen ändern, nämlich in der Art, daß sie ausbleichen.

Immerhin wurden nicht durchwegs nur reine Stoffe untersucht, sondern auch vereinzelt wenigstens auch Gemenge mit Leim, wie es auch bei manchen anorganischen Farbstoffen ausgeführt wurde.

Sehr wichtig ist hier, wie übrigens auch bei den anorganischen Farben, die Art und Weise, wie und in welchem Aggregatzustande der Körper bestrahlt wird. Kristallisierte Farbstoffe verhalten sich ganz anders wie Lösungen, was wir insbesondere bei Chromverbindungen erfahren haben, feste Körper sind oft ganz anders widerstandsfähig wie reine Lösungen, diese wieder anders wie mit diesen getränktes Filtrierpapier.

Da es sich hier nicht um eine systematische Untersuchung der organischen Farbstoffe handeln kann, so wurden nur einzelne Teerfarbstoffe, dann mehrere tierische und pflanzliche Farbstoffe mit Radium und ultravioletten Strahlen untersucht und nach dieser Einteilung wollen wir diese Stoffe behandeln.

Salze organischer Säuren [1])

Ferrozyankalium wurde mit Radium nicht merklich in der Farbe verändert, es wird eine Spur dunkler.

Mit ultravioletten Strahlen wird es dunkler und, wenn es mit Leim gemengt auf Papier gestrichen ist, war es nach 40 Stunden von 33^{u} 34^{s} geworden.

Ferrizyankalium blieb mit Radium unverändert nach siebentägiger Bestrahlung, auch wenn es mit Leim gemengt auf Papier exponiert wurde, dagegen hatten ultraviolette Strahlen eine etwas stärkere Wirkung; die Farbe geht nach 40 Stunden von 14^{i} zu 15^{e-d}, sie ist also weniger gelbgrün, nur viel dunkler geworden.

Ferrooxalat wurde bereits erwähnt, Radium blieb einflußlos.

Berlinerblaulösung auf Filtrierpapier war nach siebentägiger Radiumbestrahlung kaum verändert. Größer war ihre Verfärbung mit ultravioletten Strahlen, sie wurde dabei blässer und mehr graublau.

---

[1]) Die Salze der Blausäure wurden des analogen Verhaltens halber hier betrachtet.

Rhodaneisen, Rhodanammonium in Lösung erfahren im Lichte Veränderungen, die im Dunkeln wieder aufgehoben werden[1]).

Im ultravioletten Lichte wurde Rhodaneisenlösung (1 Proz.) mehr gelblich, von 1^n zu 4^n, also ohne zu dunkeln oder heller zu werden. Dieselbe Lösung wurde nach 15tägiger Radiumbestrahlung ebenfalls mehr gelblich gefärbt, ohne sich in der Intensität viel zu ändern, von 1^n zu 2^m, sie wird also in demselben Sinne wie vorhin, aber nicht so stark verändert. Erwärmt man einprozentige Lösung durch längere Zeit zur Siedehitze, so verblaßt sie sehr stark; diese entfärbte Lösung wird durch Radium noch blässer, nahezu farblos; es ist dieser Versuch wie auch der mit Fuchsin, welchen ich noch unten erwähne, wichtig, da er zeigt, daß entfärbte organische Verbindungen nicht wie viele anorganische durch Radium ihre frühere Farbe wieder erhalten.

Künstliche organische Farbstoffe

Naphtholgelb. Naphtholgelb liefert echte Farblacke; es wird durch Radium eine Spur mehr reingelb im festen Zustande 5^p, während es vor der Bestrahlung einen Uebergang in Orange aufwies; eine Aenderung der Farbenintensität fand nicht statt. Das mit Lösung getränkte Filtrierpapier wird auch mehr reingelb und eine Spur heller.

Mit ultravioletten Strahlen wurde der feste Stoff heller, von 4^n zu 4^r, die Lösung selbst (es war eine einprozentige angewandt worden) war anfangs nur wenig veränderlich, erst nach 50 Stunden trat eine kleine kaum merkliche Verdunklung ein und Aenderung gegen Zinnober. Das mit Lösung getränkte Filtrierpapier wurde sehr wenig verändert, es wird eine Spur mehr orange, nach 20 Stunden nämlich von 7^s zu 6^t.

Fuchsin. Saures Fuchsin wurde nach 14tägiger Radiumbestrahlung etwas heller, von 24^k zu 23^m, ebenso basisches in einprozentigen Lösungen. Die mit den Lösungen getränkten Filtrierpapiere werden auch heller, basisches wird stets heller als saures. Im allgemeinen ist aber die Entfärbung keine sehr bedeutende gegenüber dem größeren Einflusse ultravioletter Strahlen. Bereits nach 20 Stunden waren die Lösungen farblos, ebenso

[1]) R. E. Liesegang, Eder's Jahrb. d. Photochemie (1894), S. 49.

trat bei Anwendung von Filtrierpapier starke Aufhellung ein bei basischem Fuchsin, während das saure fast farblos wurde.

Eine durch ultraviolette Strahlen fast entfärbte Lösung des letzteren wurde nochmals der Radiumeinwirkung ausgesetzt und wird nunmehr ganz farblos.

Methylgrün, blaugrün, in Lösung (17^h) wird nach 15 Tagen Radiumbestrahlung viel heller (17^q). Ultraviolette Strahlen hellen ebenfalls auf, nach 20 Stunden war derselbe Effekt erreicht wie bei Radiumbestrahlung.

Säureviolett war nach 15tägiger Radiumbestrahlung in einprozentiger Lösung heller und mehr blau (von 20^i zu 19^m). Auf Filtrierpapier war es auch heller geworden, von 19^q zu 19^s; im ultravioletten Licht wird die Lösung von 19^q zu 19^u also auch heller, und mit ihr imprägniertes Filtrierpapier ändert sich von 19^q zu 20^t nach 15 Stunden, es ist demnach heller und mehr violett geworden.

Eosinlösung wird durch ultraviolette Strahlen nach 40stündiger Bestrahlung nicht verändert. Radium hat geringe Einwirkung.

Alizarinrot[1]) wird nach 16 Tagen Radiumbestrahlung im festen Zustande nicht verändert, in einprozentiger wässeriger Lösung dagegen heller.

Mit derselben Lösung getränktes Filtrierpapier wird ebenfalls heller, und zwar merklich, von 2° zu 2^q.

Ultraviolette Lichtstrahlen verändern immerhin auch den festen Stoff und machen ihn etwas heller, wenn auch nur unbedeutend von 25^b zu 26^e; die einprozentige Lösung wird nach 40 Stunden sehr stark verändert, sie nimmt eine Purpurfarbe an und wird von orange (5^p) zu 26^r umgewandelt. Das mit der Lösung getränkte Filtrierpapier wird viel heller und auch etwas mehr rot, von 2° zu 1^s.

Alizarinorange, in fester Form behandelt, wird von 26^h zu 26^n umgewandelt, also bedeutend heller, nach siebentägiger Radiumbestrahlung. Das mit einprozentiger Lösung getränkte Filtrierpapier wird ebenfalls heller, aber auch mehr purpurfarbig, von 29^n zu 28°.

---

[1]) Von der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Ultraviolette Strahlen verändern den festen Körper fast gar nicht, die einprozentige Lösung wird nach 40 Stunden mehr zinnoberfarben und auch heller, von 28^{i} zu 1^{l}, während das mit Lösung getränkte Filtrierpapier nach 15 Stunden viel heller und karminfarbig wurde, von 1^{n} zu 30^{q}.

Ponceaugelb im festen Zustande wird nach zehntägiger Radiumbestrahlung eine Spur mehr orange; das mit einprozentiger Lösung getränkte Filtrierpapier wird auch mehr orange 2^{s}, während es früher zinnoberfarbig (1^{r}) war, auch tritt gleichzeitig eine Aufhellung der Farbe ein.

Große Wirkungen haben ultraviolette Strahlen; im festen Zustande wird der Stoff von 1^{l}, Zinnober, mehr karmin (30^{k}), in einprozentiger Lösung ist die Aenderung merkwürdigerweise keine sehr große, da nach 40 Stunden nur eine Aufhellung zu konstatieren war; das mit Lösung getränkte Filtrierpapier verhielt sich wieder anders, es trat ein Uebergang zu orange ein, von 1^{r} zu 2^{s-t} mit kleiner Aufhellung, hier ist also die Art und Weise wie der Körper bestrahlt wurde sehr maßgebend; in letzterem Falle, bei der Anwendung von Filtrierpapier, ist die Aenderung mit ultravioletten und mit Radiumstrahlen dieselbe.

Chrysoidin[1]), fest, wird mit Radium kaum verändert, nur etwas mehr karmin, die Lösung auf Filtrierpapier wird wenig mehr orange, die Aenderungen sind unbedeutende.

Mit ultravioletten Strahlen wird der feste Körper nach 20 Stunden nicht verändert, die Lösung wird etwas mehr orange (von 1^{m} zu 2°) und auch heller, das getränkte Filtrierpapier wird auch mehr orange und heller (4^{n} zu 3^{r}), also ebenso wie die Lösung.

Benzopurpurin[2]) in festem Zustande wird mit Radium etwas heller und mehr karmin (26^{f} zu 29^{i}), die Lösung auf Filtrierpapier wird aber viel stärker verändert, nämlich bedeutend heller, von 1^{m} zu 1^{s}.

Ultraviolette Strahlen hellen das Pulver wenig auf, dieses wird mehr purpur. Die Lösung wird nach 50 Stunden von karmin zu orange (30^{k} zu 3^{l}) und eine Spur heller, das getränkte

---

[1]) Von der Berliner Anilinfabrik A. G.

[2]) Von ebenda.

Filtrierpapier nach 20 Stunden heller und eine Spur mehr karmin, also nicht wie die Lösung.

Naphtholblauschwarz in festem Zustande wird eine Spur heller, von 24^a zu 24^c, es ist die Umwandlung eine geringfügige nach zehntägiger Radiumbestrahlung. Mit einprozentiger Lösung getränktes Filtrierpapier wird in derselben Zeit ebenfalls nur eine Spur heller.

Im ultravioletten Lichte wird der feste Körper nach 20 Stunden um eine Spur verändert, die einprozentige Lösung wird jedoch nach 50 Stunden etwas mehr blaugrün, von 18^n zu 16^r, und also merklich heller, auch wird das mit derselben Lösung getränkte Filtrierpapier nach 20 Stunden fast farblos.

Brillantcrocein in festem Zustande wird nach zehntägiger Radiumbestrahlung bereits heller, von 27^c zu 27^e, das mit einprozentiger Lösung getränkte Filtrierpapier wird von 32^p zu 3^t geändert, also nicht nur sehr hell, sondern es wird auch von karmin in zinnober übergeführt. Merkwürdigerweise hatten aber ultraviolette Strahlen auf den festen Körper gar keine Wirkung nach 20 Stunden; das mit einprozentiger Lösung getränkte Filtrierpapier wird dagegen heller und mehr orange, von 32^p zu 3^t, während jene Lösung selbst ebenfalls ganz unverändert blieb.

Methylenblau in einprozentiger wässeriger Lösung ist nach 15tägiger Radiumbestrahlung nur ganz unbedeutend verändert, von 19^g zu 20^g. Auch mit der Lösung getränktes Filtrierpapier ist kaum verändert. Dagegen wird es durch Bestrahlung mit dem Bogenlicht heller, die Lösung wird es nach zehn Stunden. Das Filtrierpapier wird noch viel heller, von 19^m zu 19^t, also fast farblos.

Primulin. Aus der Gruppe der Thiobenzenyl- oder Thiazolfarbstoffe wurde das „Primulin“ untersucht, dieser Farbstoff ist sehr lichtempfindlich. Nach achtstündiger Bestrahlung mit dem Bogenlicht imprägnierter Kohlen war es stark dunkel geworden; zur Verwendung gelangte eine einprozentige Lösung, welche die Farbe 6^q hatte, die sich nach 15stündiger Bestrahlung in 5^l umwandelte, also gelbbraun wurde. Diese gelbe Lösung wurde durch sieben Tage mit Radium behandelt und ergab nur eine ganz geringe Veränderung.

Es ergibt sich demnach ein großer Unterschied zwischen festen und flüssigen Farbstoffen, sowie zwischen den Flüssigkeiten selbst und mit ihnen getränktem Filtrierpapier, ein Unterschied, den wir schon bei anorganischen Farbstoffen konstatieren konnten. Wie zu erwarten, sind feste, kristallisierte Farbstoffe am stabilsten.

Im allgemeinen sind organische Farbstoffe als idiochromatische Stoffe sehr stabil, besonders im festen Zustande; wie wir sehen werden, sind auch einzelne pflanzliche Farbstoffe stabil. So sehen wir, daß von künstlichen Farbstoffen die im festen Zustande befindlichen mit Radium gar nicht verändert werden oder wenig im Sinne einer Aufhellung wie Benzopurpurin und Brillantcrocein. Eine Ausnahme bildet das Alizarinorange, welches auch im festen Zustande bedeutend blässer wird. Mit ultravioletten Strahlen sind die Aenderungen dagegen etwas merklicher, es ergab sich zumeist eine Aufhellung wie bei Naphtholgelb, manchmal wie bei Benzopurpurin und Ponceaugelb eine Farbenänderung.

Die mit den Lösungen getränkten Filtrierpapiere zeigen mit Radium stärkere Veränderungen, sie werden heller, einzelne fast farblos, verändern überdies auch zumeist ihre Farbe. Mit ultravioletten Strahlen war die Veränderung zum Teil unbedeutend, zum Teil stark wie bei Naphtholblauschwarz, Chrysoidin, Alizarin, Brillantcrocein, wobei sich die Farbe änderte und auch Aufhellung eintrat.

Die verdünnten Lösungen selbst werden mit diesen Strahlen mit einigen Ausnahmen, wie Ponceaugelb, Brillantcrocein, bedeutend heller, einzelne zeigen überdies Farbenänderungen in geringem Ausmaße.

Pflanzenfarbstoffe

Indigo ist einer der im Lichte stabilsten Farbstoffe und wurde von Technikern geradezu als Norm für die Veränderung der Farbstoffe im Lichte überhaupt gewählt.

Diese Eigenschaft besitzt es aber den Radiumstrahlen gegenüber nicht, wie der Versuch zeigt; Indigolösung wird nach siebentägiger Bestrahlung mit Radium fast ganz entfärbt; um Einwirkung von ozonisierter Luft zu verhindern, war die Luft in dem

Röhrchen durch Kohlensäure verdrängt worden. Ein mit der Lösung getränktes Papier wurde aber doch weniger hell (vielleicht wird die Kohlensäure durch Radium zersetzt). Dagegen war dieselbe Indigolösung (blau, 18^{m}) nach 20 Stunden Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen fast ganz unverändert geblieben und erst nach 40 Stunden eine Spur heller; dasselbe Resultat ergab sich bei mit Indigolösung getränktem Papier, dies stimmt mit dem Verhalten im Sonnenlichte.

Lackmustinktur. Blaue Lackmustinktur war durch sieben Tage mit Radium bestrahlt und wurde mehr zinnoberfarbig, von 20^{n} zu 32^{m}, ohne daß sich die Intensität der Farbe geändert hätte. Bei Zusatz eines Tropfens Ammoniak wurde die Lösung wieder blau, es hat daher keine Zerstörung des Farbstoffes stattgefunden. Bei diesem Versuche war in dem Röhrchen die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden, so daß also die Einwirkung von Radiumstrahlen in Gegenwart von Kohlensäure stattgefunden hatte. Um nun den Einfluß letzterer zu bestimmen, wurde ein zweiter Versuch mit Einleiten von Sauerstoff in das Röhrchen gemacht, während bei einem dritten Versuche Luft in dem Röhrchen vorhanden war; das Resultat war, daß bei dem zweiten Versuche ebenfalls eine Rötung eintrat (von 21° zu 30°).

Bei Gegenwart von Luft war ebenfalls eine Rötung von 21^{g-h} zu 23^{g-h}, also mehr Purpurfarbe, eingetreten.

Lackmuspapier, blau, 21° bis 22^{r}, wurde in ein Röhrchen, in welchem sich Sauerstoff befand, eingeschlossen und wurde nach siebentägiger Bestrahlung mit Radium karminrot, 30°. Direkte Bestrahlung von blauem Lackmuspapier ergab eine Aenderung von 22° zu 23^{t}, also starke Aufhellung mit nur geringfügiger Aenderung zu Purpur.

Immerhin zeigen die Versuche, daß weniger eine Zerstörung der Farbe als eine Rötung wie bei Säuren eintritt. Im ultravioletten Lichte wurde blaues Lackmuspapier nach 20 Stunden nur heller ohne eigentliche Farbenänderung, bei rotem Papier verhielt sich die Sache aber nicht so, es trat ohne Verblassen eine Farbenänderung von 23^{r} zu 27^{r-s} ein, das Papier wird purpurfarbig.

Ultraviolette Strahlen veränderten auch blaues Lackmuspapier von 22° zu 23^{t} nach acht Stunden und zu 22^{t} nach 20 Stunden;

hier trat also hauptsächlich eine Entfärbung ein, aber nicht die Wirkung, die der einer Säure gleich käme. Als statt Lackmuspapier die Tinktur genommen wurde, welche eine Farbe von 20^n hatte, so war das Resultat etwas anders; sie wurde nach 20 Stunden heller, aber auch mehr rötlich, 21^n zu 23^q; hier traten beide Wirkungen auf, aber hauptsächlich die Entfärbung, denn im ganzen ist die Farbenänderung von rot an gegen violett gering.

Kurkuma. Ein mit Kurkuma getränktes Filtrierpapier wurde nach 15 Stunden ganz farblos im ultravioletten Lichte. Nach Chastaing[1]) ist dies auch im grünen Lichte der Fall und Vogel teilt mit, daß Kalkwasser ein nur kurze Zeit belichtetes Kurkumapapier, das nicht sichtlich verändert war, nicht mehr braun färbte[2]).

Mit Radium wurde Kurkumapapier nach sieben Tagen dagegen viel weniger verändert, es war nicht entfärbt, sondern mehr bräunlich geworden, von 8^t zu 7^u, also etwas heller.

Das oben erwähnte durch ultraviolette Strahlen entfärbte Kurkumapapier wird durch Ammoniak nicht mehr braun, was zeigt, daß der Farbstoff zerstört war. Jedenfalls wirken auch hier Radium und ultraviolette Strahlen verschieden.

Chlorophyll. Ein mit Chlorophyllösung getränktes Filtrierpapier, welches ich der Freundlichkeit des Herrn Hofrats v. Wiesner in Wien verdanke, war mit Radium nach acht Tagen bereits heller geworden, aber erst nach 21 Tagen wurde es farblos; auffallend dieser langsamen Veränderung durch Radiumstrahlen gegenüber ist die bekannte[3]) Lichtempfindlichkeit des Chorophylls, wobei die ultravioletten Strahlen, wie der Versuch beweist, großen Anteil haben; dasselbe Filtrierpapier wird durch ultraviolette Strahlen nach zehn Stunden fast farblos, die ursprüngliche Farbe 12^q wird zu 12^u.

Das mit Radium entfärbte Papier wird durch ultraviolette Strahlen nicht mehr verändert.

Hämatoxylin. Dieser rote Farbstoff findet sich im Blutholz von der Kampeschebai in Mexiko (Haematoxylon cam-

---

[1]) Ann. chim. phys. (1877), S. 145.
[2]) Photogr. Arch. (1871), S. 97.
[3]) Wiener, Fortschritte der Physik (1871), S. 468.

pechianum), seine Zusammensetzung ist nach Wichelhaus[1]) $C_{10}H_{14}O_6$, es kristallisiert.

Als ich in die alkoholische Lösung von Hämatoxylin von roter Farbe (29^l) Kohlensäure einleitete, wurde die Lösung mehr bräunlichgelb, 5^{i-h}. Diese veränderte Lösung, durch eine Stunde dem ultravioletten Licht ausgesetzt erhält die rote Farbe wieder, 26^f, und wird dabei dunkler, auch an der Luft gelb gewordene Lösung wird mit ultravioletten Strahlen wieder rot.

Mit Radium wird Hämatoxylinlösung nach 14tägiger Bestrahlung viel dunkler und mehr karmin, von 29^l zu 28^{i-k}, das Resultat ist ähnlich wie bei der Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen, es liegt also hier ein Fall vor, bei welchem beide Strahlen im Sinne des Dunkelns auf einen organischen Farbstoff wirken. Mit einprozentiger Hämatoxylinlösung getränktes Filtrierpapier verhält sich ähnlich wie die Lösung. Ich entnehme aus Eder's Photochemie die Angabe, daß Hämatoxylin ohne Aenderung seiner Zusammensetzung im Vakuum durch Licht rot wird[2]).

Wein. Verschiedene Weinsorten verändern ihre Farbe unter dem Einfluß des Radiums und der ultravioletten Strahlen. Der Effekt scheint bei beiden auf ein Blässerwerden der Farbe hinauszugehen. Gleichzeitig mit der Farbe verändern sich auch die physiologischen Eigenschaften, obgleich eine Fällung niemals beobachtet wird. Es wäre aber von Interesse zu prüfen, ob dadurch die chemischen Eigenschaften sich ebenfalls verändern. Ich bin nicht in der Lage, diesen mir ferne liegenden Gegenstand weiter zu verfolgen, auch ist es mir nicht möglich gewesen, die Literatur darüber zu verfolgen. Es war mir mehr darum zu tun, auch das Verhalten dieser Farben im Zusammenhange mit der Veränderung der Farben anderer Stoffe zu prüfen. Zur Untersuchung gelangten vier Sorten, und zwar 1. Vöslauer (von Römer in Wien), rot; 2. Vöslauer, rot (Goldeck, von Schlumberger in Wien); 3. goldgelber Wein von Kecskemet (vom Eigentümer des Weingutes, Rittmeister Hübel, erhalten); 4. weißer Wein von ebendort.

---

[1]) Wichelhaus, l. c. S. 134.
[2]) l. c. S. 381.

1. Durch siebentägige Behandlung mit Radium wird dieser Wein von 30^{q-r} zu $1^{q}—2^{r}$, also mehr orange, ohne daß er dabei heller wird.

Ultraviolette Strahlen ändern die Farbe von 29^{m} in zehn Stunden zu 2^{r} bis 1^{d}, in 15 Stunden zu 2^{m-n} bis 3^{m-n}, die Farbe wird orange und heller.

Während im ersteren Falle der Wein einen etwas säuerlichen Geschmack erhält, wird er durch die Einwirkung von ultravioletten Strahlen ganz verdorben und schmeckt deutlich nach Blausäure. Behandlung mit Kaliumpermanganat gibt fast dieselbe Farbe wie die mit ultravioletten Strahlen.

2. Auch die zweite Weinprobe wurde mit Radium mehr zinnober, während ultraviolette Strahlen ebenfalls mehr zinnoberfarben machen, und zwar ist die Wirkung dieser Strahlen stärker, insbesondere ist der Geschmack ein vollkommen geänderter in letzterem Falle und der Geruch nach Blausäure noch intensiver wie bei Probe 1.

Die durch Radium erzeugte Farbe war nach siebentägiger Bestrahlung 3^{q}, während früher der Wein die Farbe 30^{p} besaß, er wird also mehr zinnober und heller; die ultravioletten Strahlen erzeugten nach 30 Stunden die Farbe $1^{h}—2^{l}$, der Sinn der Farbenänderung ist derselbe, die ursprüngliche Farbe war 30^{l}.

3. Mit Radium wird diese Probe mehr goldgelb, der Geschmack ist verändert, etwas säuerlich und zeigt eine Spur von brenzlichem Geruch, jedoch ist im ganzen die Veränderung keine bedeutende.

Mit ultravioletten Strahlen wird er von 3^{l-m} in vier Stunden zu 4^{l}, also hellorange, in zehn Stunden zu 1^{p}, also zinnoberfarbig, in 30 Stunden karmin zu 30°, also noch weniger verändert. Dem Geschmacke nach wird der Wein bitter.

Ein zweiter Versuch mit demselben Wein ergibt nach zehn Stunden eine Veränderung von 3^{l} zu 4^{m}, also eine etwas geringere, jedoch in demselben Sinne.

4. Dieser Wein wird mit ultravioletten Strahlen von 3^{r} nach 20 Stunden zu 9^{u}, also direkt grüngelb; er verliert ganz den Weingeschmack, hat dagegen Benzolgeruch und brenzlichen Geschmack. Mit Radium ist die Farbenveränderung geringer, er wird etwas heller und mehr orange, der Geschmack wenig an-

genehm säuerlich, aber nicht so stark verändert wie mit ultravioletten Strahlen.

Harz. Harze werden im Lichte durch Oxydation mehr dunkel.

Das fossile Harz, der Bernstein, wird durch Radium etwas, wenn auch im ganzen nur unbedeutend, verändert. Die ursprüngliche Farbe 5^{p} war nach 32tägiger Bestrahlung mit 1 g Radiumchlorid 5° geworden, ultraviolette Strahlen gaben hier eine hellere Färbung, 5^{r}—6^{r}. Die Wirkung beider Strahlen ist also entgegengesetzt.

Tierische Farbstoffe

Hämatoporphyrin (aus Pferdeblut), welches ich der Güte des Herrn Dr. W. Obersteiner verdanke, war in alkalischer Lösung nach der Radde'schen Skala karmin, 29^{n-o}. Nach siebentägiger Radiumbestrahlung war es etwas mehr zinnober, 30°, zeigt also nur geringe Veränderung, ebenso ist der Einfluß der ultravioletten Strahlen nach 30 Stunden wenig merklich, aber ebenfalls im Sinne nach zinnober, von 28^{p} zu 30^{q}.

Hämatin, welches ich ebenfalls Herrn Dr. Obersteiner verdanke, hatte die Farbe 35^{o-p} und wurde nach 40 Stunden durch ultraviolette Strahlen kaum verändert. Auch Radium hatte trotz siebentägiger Bestrahlung keinen Einfluß auf die Farbe.

Biliverdin, Gallenfarbstoff, welches ich Herrn Dr. Obersteiner verdanke, hat in Lösung eine schöne grüne Farbe, 15^{o-p}. Durch ultraviolette Strahlen wird es nach 60 Stunden stark verändert, zu 35^{p}, also gelbgrau, ohne seine Farbenintensität zu ändern.

Mit Radium tritt eine andere Veränderung ein, die ursprüngliche Farbe der Lösung war 11^{r} gelbgrün und wurde nach siebentägiger Bestrahlung 13^{r}, mehr grasgrün. Die Aenderung ist also entgegengesetzt der mit ultravioletten Strahlen.

Blut

Es wurden mehrere Blutsorten untersucht und zwar zuerst nur auf Farbenänderung, dann aber auch durch Dr. W. Obersteiner bezüglich etwaiger mikroskopischer Veränderungen geprüft.

Froschblut, 24^{e}, wird von violett mehr in karminrot verändert, 29^{d}, ohne viel dunkler zu werden; ebenso wird Hühnerblut, ohne dunkler zu werden, von violett 26^{g} zu 29^{g}, also karminrot, doch ist hier die Aenderung geringer als im vorhergenannten Falle.

Ferner wurde untersucht Blut von der Maus, vom Meerschweinchen und vom Kaninchen.

Die Untersuchungen wurden wie früher bei Flüssigkeiten in dünnwandigen Röhrchen ausgeführt; es wurde stets ein Röhrchen mit der betreffenden Blutart als Kontrollprobe aufbewahrt, das andere mit 0,5 g Radiumchlorid bestrahlt. Da einzelne Röhrchen eine violette Färbung durch die Veränderung des Glases selbst erhielten, so wurde ein Teil des Blutes in farblose frische Röhrchen von denselben Dimensionen und demselben Glas rasch umgefüllt und gleichzeitig ein anderer Teil des Inhalts unter dem Mikroskop untersucht und mit der Kontrollprobe verglichen.

Kaninchenblut. Ursprüngliche Farbe 29^{e}. Die Farbe war nach 100tägiger Radiumbestrahlung 28^{b}, nach Umfüllung 27^{b}, also dunkler geworden und mehr purpurfarben. Herr Dr. Obersteiner übernahm die mikroskopische Untersuchung. Die roten Blutkörperchen sind nach ihm sehr groß, die weißen sehr spärlich und gequetscht. Die in Stechapfelform auftretenden Blutkristalle sind hier spärlich.

Mit ultravioletten Strahlen war die Veränderung nach allerdings nur sechs Stunden keine sehr große, von 29^{l} zu 27^{g}, es trat eine hellere Färbung auf und mehr zu violett, es wäre dies also eine teilweise entgegengesetzte Färbung wie durch Radium, jedoch nur bezüglich der Farbenintensität, dagegen im selben Sinne bezüglich der Farbe, die wieder zu Purpur neigt.

Blut von der Maus. Die ursprüngliche Farbe ist 1^{e}, nach 100tägiger Radiumbestrahlung 26^{d} und nach dem Umfüllen 27^{c}; das Blut ist demnach dunkler geworden und hat sich von zinnober zu karmin bis purpur verändert.

Nach Dr. W. Obersteiner sind im Vergleiche zum ursprünglichen Präparat die Blutkörperchen sehr zahlreich, die roten wieder sehr kompakt, die weißen klein und spärlich. Die

Blutkristalle sind nicht so zahlreich, haben aber typische Stechapfelform.

Blut vom Meerschweinchen. Die ursprüngliche Farbe war $27^h - 28^h$, nach 100tägiger Bestrahlung war die Farbe 26^e und nach Umfüllung 27^b; hier ist also eine Aenderung der Farbe selbst kaum eingetreten, wohl aber eine solche der Intensität der Farbe, welche stärker wurde.

Herr Dr. W. Obersteiner hatte die Güte, die Blutpräparate mikroskopisch zu untersuchen und teilt mir über die Veränderung folgendes mit:

„Das Blut ist nicht koaguliert, doch sind die roten Blutkörperchen kompakter, die Leukocyten zerfallen und sind spärlich. Die Blutkristalle sind sehr zahlreich, in Haufen."

Mit ultravioletten Strahlen war nach sechs Stunden nur eine geringe Veränderung erfolgt, zu 28^{k-i}, also eine kleine Aufhellung.

VIII.

Fällung kolloider Lösungen durch Radium- und ultraviolette Strahlen — Umwandlung von amorphen Phasen in kristallinische

Neben den Farbenveränderungen sind die Zustandsänderungen durch Radium und ultraviolette Strahlen von Wichtigkeit, sei es, daß wir es mit Lösungen zu tun haben, sei es, daß wir amorphe Niederschläge in kristallinische umwandeln wollen. Durch Licht bewirkte Aenderungen des Molekularzustandes, Polymerisationen, sind mehrfach bekannt.

Bei der Koagulation der Dispersoide spielt die elektrische Koagulation eine Rolle; man unterscheidet dabei direkte und indirekte elektrische Koagulationen. Die hier in Betracht kommende Koagulation durch Zufuhr strahlender elektrischer Energie wäre unter die indirekten[1]) zu stellen; die durch Bestrahlung

[1]) Wo. Ostwald, l. c. S. 472.

mit Licht ist gesondert zu betrachten. Bei der Zufuhr elektrischer Energie durch Radiumstrahlen dürften vornehmlich die β-Strahlen in Betracht kommen. Es dürfte sich hierbei vielfach um Neutralisation der entgegengesetzten Ladung einer kolloiden Phase handeln [1]) und man kann sie mit der Einwirkung durch Zusatz von Elektrolyten vergleichen, bei welcher die Ladung kolloider Systeme aufgehoben wird.

Da nun die β-Strahlen negative Ladungen transportieren, so können wir die Aufhebung der Ladungen positiver Kolloide erwarten. G. Dreyer und O. Hanssen [2]) haben durch Radiumstrahlen Eiweiß aus reinen Lösungen gefällt. A. Righi [3]) ist der Ansicht, daß es die negativen Strahlen sind, welche die Koagulation bei einem positiven Kolloid bewirken. Er ließ auf ein positives Kolloid (Eisenhydroxyd) nur die β-Strahlen allein wirken und erhielt, wenn auch langsam, Koagulation, die nicht eintrat, wenn auch α-Strahlen wirkten.

V. Henry und A. Mayer [4]) ließen Radiumbromid auf die Hydrosole des Eisenhydroxydes und des Silbers wirken; es trat keine Koagulation nach vier Tagen ein, erst bei Hinzusatz einer geringen Elektrolytmenge (Natriumnitrat) trat nur bei Eisenhydroxyd Koagulation ein. Die Strahlen, welche negative Ladungen führen, vermögen also nur das positiv geladene Kolloid zu fällen. Indessen ist zu bemerken, daß die Ladung eines Kolloids vielleicht veränderlich ist mit der Konzentration des beigesetzten Elektrolyten, wie A. Lottermoser am Jodsilberhydrosol nachweist [5]).

Verhalten von Solen gegen Radium

Zur Untersuchung gelangten verdünnte Lösungen von Manganhydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Chromhydroxyd, Eisenhydroxyd, Natriumsilikat, Arsen- und Antimontrisulfid, das

---

[1]) W. B. Hardy, Proceedings Cambr. Phil. Soc. **12**, 201 (1903).

[2]) Compt. rend. **145**, 234 (1907).

[3]) l. c. S. 45.

[4]) Compt. rend. **138**, 521 (1904). Compt. rend. soc. de Biologie **57**, 33 (1904); vgl. auch Literatur bei Arthur Müller, Allg. Chem. d. Kolloide (Leipzig 1907), S. 82.

[5]) Vortrag, geh. auf d. Salzburger Naturf.-Versammlung 1909.

Hydrosol des Selens, sowie Schwefel in Schwefelkohlenstoff gelöst. Die Versuchsdauer betrug 35 Tage. Bei Aluminiumhydroxyd, Selenhydrosol und Chromhydroxyd wurden die Versuche mehrfach wiederholt, und zwar mit einer Bestrahlungszeit von 100 Tagen bis zu sechs Tagen.

Die Lösungen von Chromhydroxyd, Aluminiumhydroxyd und Eisenhydroxyd wurden aus essigsaurer Lösung hergestellt und die Essigsäure verjagt; hier war also kein Elektrolyt vorhanden.

Das Selenhydrosol war aus seleniger Säure, SeO_2, und SO_2, Schwefeldioxyd, bereitet worden; auch hier war kein Elektrolyt vorhanden.

Aus der Lösung wurde Selen nach 100 Tagen kristallinisch herausgefällt. Die Farbe ist im auffallenden Lichte dunkelrot, im durchfallenden schwarz. Der ausgefällte Niederschlag ist nicht kolloid, sondern vollkommen kristallin, doch ließ sich wegen der Kleinheit der Kristalle nicht bestimmen, welches Kristallsystem vorliegt. Beim Stehen der unbestrahlten Lösung setzt sich ebenfalls Selen ab, das jedoch nicht kristallisiert ist und auch nicht die schwarze Farbe zeigt; es liegt eine andere Selenmodifikation vor.

Natriumsilikatlösung wird durch Radium zersetzt, es fällt das Kieselsäurekolloid vollkommen mit weißer Farbe.

Manganhydrosol ohne Elektrolytzusatz zeigt nach 35 Tagen Radiumbestrahlung keinen Niederschlag; so verhält sich auch Eisenhydroxydlösung.

Arsentrisulfid zeigte, wie S. 17 erwähnt, wohl eine Farbenveränderung, aber keinen Niederschlag. Der Versuch wurde indessen wiederholt und es zeigte sich nach 100tägiger Bestrahlung ein sehr geringer Niederschlag.

Antimontrisulfid ergab einen gelartigen Niederschlag in geringer Menge.

Chlornatriumsol. Ein mir von Prof. C. Paal[1]) gütigst zugesandtes Chlornatriumsol, welches derselbe nach seiner Methode aus Natriummethylmalonat und Chloressigester in Benzollösung dargestellt hatte, wurde untersucht. Es enthält noch etwas von

---

[1]) Für diese Zusendung bin ich Herrn Prof. Paal zu Danke verpflichtet.

dem organischen Reaktionsprodukt, nämlich Methyläthylidentrikarbonsäureester[1]). Dieses Sol wird durch Radium nach zehn Tagen zum teilweisen Ausfällen gebracht; aus der Kontrollprobe war eine ganz kleine Menge ausgefallen. Die Farbe war nach dem Ausfällen etwas heller geworden, von 5^p zu 9^q, und dabei auch mehr reingelb.

Von Wichtigkeit sind die positiven Kolloide Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd und Chromhydroxyd. Ueber die früheren Versuche bei Eisenoxydhydrosol wurde bereits oben berichtet.

Chromhydroxyd, welches zuerst durch 35, dann nochmals durch 100 Tage bestrahlt worden war, zeigte keinerlei Ausfallen, ebensowenig wie die beiden anderen Hydroxyde. In der Lösung war kein Elektrolyt anwesend.

Mit Aluminiumhydrosol wurden mehrere Versuche vorgenommen. Nachdem konstatiert war, daß bei Abwesenheit eines Elektrolyten auch in 100 Tagen keine Fällung eintrat, wurde eine kleine Menge eines Elektrolyten, nämlich Salmiak, unter dem Schwellenwert zugesetzt und dann durch sechs Tage mit Radiumbromid bestrahlt. Das Resultat war ein negatives.

Die nicht belichtete Kontrollprobe ergab keine Veränderung.

Um nur die β- bezw. die γ-Strahlen des Radiums wirken zu lassen, wurde ein Röhrchen mit demselben Inhalt wie das eben erwähnte in eine dicke Stanniolschicht eingehüllt, um die α-Strahlen gänzlich abzuhalten, und gleichzeitig mit dem vorigen dem Radium ausgesetzt. Auch hier war das Resultat ein negatives.

Goldpurpur. Ein Hydrosol von Goldpurpur war nicht gefällt worden, ja es scheint, daß eher die Lösung beständiger wird; die Farbe der Lösung war etwas heller.

Bei einer goldreicheren purpurroten Lösung war allerdings ein Niederschlag beobachtet worden, jedoch war das auch bei der Kontrollprobe ohne Radium zu beobachten, wenn auch in viel geringerem Maße.

Organische Farbstoffe zeigten keine Koagulation; auch bei Wein trat sie nicht ein, ebensowenig war Blut koaguliert, doch waren die roten Blutkörperchen kompakter.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 51 (1908).

Die kolloide Lösung von Ilsemannit, $MO_2 . 4MO_3$ (vgl. S. 46), ergab mit Radium nach siebentägiger Bestrahlung keine Ausfällung.

Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen

Mit ultravioletten Strahlen ist das Resultat, was das Ausfällen der Kolloide anbelangt, nicht immer dasselbe wie mit Radiumstrahlen. Es wurden dieselben Lösungen wie bei letzteren angewandt.

Wie früher erwähnt, wurde die bläuliche Lösung des Ilsemannit, $MO_2 . 4MO_3$, nicht gefällt, wohl aber verändert.

Manganoxydhydrat als Sol wurde bereits nach zweistündiger Beleuchtung zum Teil gelatinös gefällt. Es war kein Elektrolyt vorhanden.

Dieselbe Lösung von Aluminiumhydroxyd, welche auch dem Radium unterworfen ward und dann keine Fällung ergab, zeigte nach dreistündiger Belichtung ein teilweises Ausfällen.

Natriumsilikat gibt im Gegensatze zur Radiumwirkung keine Ausfällung mit ultravioletten Lichtstrahlen.

Chromhydroxyd zeigte auch mit ultravioletten Strahlen keine Fällung, ebensowenig wie mit Radium.

Eisenhydroxydsol zeigte nach sechs Stunden eine geringe Koagulation und gleichzeitige Farbenänderung.

Bei einer Lösung von kolloidem Schwefel, durch Einleiten gleicher Mengen von Schwefelwasserstoffgas und Schwefeldioxydgas in destilliertes Wasser hergestellt, zeigte sich keinerlei Veränderung weder in der Farbe, noch bezüglich etwaigen Ausfallens trotz tagelanger Bestrahlung. Eine Lösung von rhombischem Schwefel in Schwefelkohlenstoff schied neben amorphem Schwefel auch rhombischen ab.

Selen als Hydrosol scheidet kristallines Selen aus und zwar schon nach wenige Stunden dauernder Belichtung, während aus der unbelichteten sich amorphes Selen abscheidet; hier ist die Wirkung ähnlich wie die des Radiums.

Auf Lösungen von Arsentrisulfid und Antimontrisulfid haben ultraviolette Strahlen, was das Gelatinieren anbelangt, keine Wirkung.

Bei Goldlösung, Cassius'schem Purpur, war das Resultat verschieden nach der Konzentration; eine konzentrierte Lösung koagulierte, eine verdünnte war nur entfärbt ohne sichtbare Koagulation. Dieselbe Lösung wurde mit ultravioletten Strahlen schon nach drei Stunden mehr braun, von 34^t zu 35^r, während Radium sie umgekehrt heller machte.

In einigen Fällen trat keine makroskopische Koagulation, aber eine mit dem Ultramikroskop wahrnehmbare Vergrößerung der Teilchen ein; auch schon bei 1200facher Vergrößerung war bei Arsen- und Antimontrisulfid eine Vergrößerung der Teilchen unter dem Mikroskop sichtbar[1]).

Die Resultate mit Radium- und mit ultravioletten Strahlen sind also, obgleich mit denselben Lösungen gearbeitet wurde, nicht immer dieselben.

Diese Farbenveränderung der Sole durch Radium- und ultraviolette Strahlen ist jedenfalls von Bedeutung und deutet auf Vorgänge in der Lösung. Die Verfärbung dürfte auf ein Ausfallen, auf Suspension deuten; die Färbung hält sich auch wenigstens durch längere Zeit und ist keine vorübergehende.

Hierbei möchte ich an den von R. Zsigmondy[2]) beobachteten Farbenumschlag von Goldlösungen bei Elektrolytzusatz erinnern: die rote Farbe wird blau. Es wäre nicht unmöglich, daß bei der Veränderung der verschiedenen Stoffe durch Radium die Wirkung eine ähnliche ist, wie die des Elektrolyten, und daß Radium wie ein Elektrolyt wirkt; dies um so mehr, als wir ja gesehen haben, daß das Ausfällen durch Radiumstrahlen bei Kolloiden durch ähnliche Vorgänge bewirkt wird, wie das Ausfällen durch Elektrolytzusatz; es handelt sich wohl hierbei um Vorzeichenänderung der Ladung.

Umwandlung amorpher Phasen in kristallinische Phasen durch Radiumstrahlen

Nicht nur chemische Veränderungen oder Beschleunigung der Geschwindigkeit einer Reaktion durch Radium sind möglich,

---

[1]) Herr Dr. F. Ehrenhaft hatte die Güte, die Untersuchung mit dem Ultramikroskop vorzunehmen.

[2]) l. c.

sondern auch die Umwandlung eines Kolloids in ein Kristalloid. Dieselbe Wirkung dürften auch ultraviolette Strahlen in vielleicht selteneren Fällen haben, wenigstens kennen wir bereits einzelne Umwandlungen durch letztere.

Die Umwandlungen sind allotrope. Ich verstehe darunter nicht, wie dies ursprünglich üblich war, die der polymorphen Phasen bei Elementen, sondern die Umwandlung amorpher Phasen überhaupt in kristalline[1]). Solche allotrope Veränderungen können auf verschiedene Weise vor sich gehen und das Problem, amorphe Phasen in kristalline umzuwandeln, ist für viele Stoffe gelöst[2]) und für alle möglich.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß amorphe Körper die Tendenz haben, sich in kristalline umzuwandeln, daher v. Weimarn mit Recht den kristallinen Zustand als den der Materie zukommenden betrachtet. Die in der Natur unter den Mineralien vorkommenden Gele sind zumeist wenig haltbar und wandeln sich allmählich in kristalline Körper um, auch die Gläser haben die Tendenz der Entglasung und ein beständiger amorpher Körper wie der Opal ist selten und hat geringe Verbreitung, dabei scheint die Kieselsäure gerade einer derjenigen Stoffe zu sein, bei denen die Umwandlung in die kristalline Varietät doch schwer gelingt. In der anorganischen Welt ist also der kristallisierte Zustand der stabile.

Die Einwirkung des Radiums auf amorphe Körpern besteht hauptsächlich in einer Vergrößerung des Kristallisationsvermögens und der Kristallisationsgeschwindigkeit; auch andere Faktoren bringen eine solche hervor, z. B. Schütteln, Zusätze von Elektrolyten, erhöhte Temperatur usw. — Frischauer[3]) erwähnt den Fall des Schwefels bei der Umwandlung der monoklinen Phase in die rhombische, wobei Radium die Kristallisation beschleunigt.

Als einen Stoff, der im amorphen Zustand bei niederen Temperaturen äußerst stabil ist, müssen wir die Kieselsäure

---

[1]) Physik.-Chem. Mineralogie (Leipzig 1905), S. 21.

[2]) Vgl. darüber die von v. Weimarn angeführten Beispiele in dessen Abhandlungen über die Zustände der Materie in Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4.

[3]) Compt. rend. 148, 1254 (1909).

(resp. Kieselsäuren, da nach v. Tschermak[1]) das Vorhandensein von Polykieselsäuren in Mineralien wahrscheinlich ist und auch die Isolierung solcher Säuren gelingt) bezeichnen. Die Methoden zur Umwandlung aus dem amorphen Zustand in den kristallisierten, welche bei vielen Salzen und Säureanhydriden Erfolg haben, versagten hier bei Kieselsäure.

Es wurden mehrere Versuche gemacht, um gewöhnliche amorphe Kieselsäure auch durch Radiumstrahlen in Gegenwart einer kleinen Menge von Salzsäure, also eines Elektrolyts, in kristalline umzuwandeln, die jedoch alle ohne Erfolg waren; nur ein kleiner Verlust an Wasser wurde konstatiert, sonst trat keine Veränderung ein. Allerdings gehört die Kieselsäure zu den negativen Kolloiden und ist daher das Verhalten hier erklärlich[2]).

Daß Kieselsäurehydrat auch im kristallisierten Zustande vorkommt, behauptet v. Weimarn[3]) und führt zwei Beispiele an; es erhielt solches Dovéri durch langsames Verdunsten einer Lösung von Siliziumhydroxyd und Frémy durch langsames Verdunsten verdünnter, aufeinander reagierender Lösungen, doch ist mir Näheres über diese kristallisierte Kieselsäure in ihren Beziehungen zu den natürlichen nicht bekannt, auch stimmt dieses Resultat nicht mit meinen Versuchsergebnissen.

Das Gel des Chlornatriums, welches ich der Güte des Herrn Prof. Paal verdanke, der es nach seiner Methode[4]) herstellte, ist ein farbloser Körper, welcher amorph ist, doch enthält es einzelne kristallinische Beimengungen, die wahrscheinlich organischen Stoffen angehören dürften. Nach einer Untersuchung des Dr. Görgey konnte zwischen dem Brechungsquotienten des Chlornatriumgels und dem des kristallisierten Chlornatriums kein Unterschied gefunden werden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 349 (1905). Zeitschr. f. anorg. Chem. 63, 230 (1909).

[2]) In Gegenwart von Wolframsäure wandelt sich amorphe Kieselsäure (Opal) bei 80° in kristalline (Chalzedon) um. Leitmeier, Der Basalt von Weitendorf und die Mineralien seiner Hohlräume. Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Paläont. (1909), S. 244.

[3]) Koll.-Zeitschr. 4, 132 (1909).

[4]) Dieses Gel war aus Aethylmalonat, Na und Azetylchlorid dargestellt und mit Aether vom organischen Reaktionsprodukt befreit. Vgl. C. Paal u. G. Kühn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 51 (1909).

Ultraviolette Strahlen haben keine Wirkung auf die Farbe des Gels, auch war eine Umwandlung in kristallinische Substanz nicht wahrnehmbar.

Durch Radium wird das Gel des Chlornatrium gelblich, es verhält sich also so wie das kristallisierte Chlornatrium als Steinsalz, dagegen war chemisch reines Chlornatrium viel weniger verändert worden (vgl. S. 29).

Bromkaliumgel wurde viel stärker gelbbraun als Chlornatrium. Es scheint, daß die Gelbfärbung also nicht von dem Aggregatzustande, sondern auch von der chemischen Zusammensetzung abhängt.

Ueber das Chlornatriumgel teilt mir Herr Dr. v. Görgey folgendes mit:

„Wenn man das kolloide Chlornatrium in Benzol eingebettet unter dem Mikroskope betrachtet, so erkennt man erst bei sehr starker Vergrößerung, daß sich das Material in winzige Partikelchen von rundlichen Umrißformen auflöst. Auch sieht man, daß es durch eine doppelbrechende Substanz verunreinigt ist; es sind das stäbchenförmige Kristalle; sie rühren offenbar vom Malonester [1]) her, mit dessen Hilfe das Chlornatrium in kolloider Form dargestellt worden war. Diese stark doppelbrechenden, winzigen Individuen scheinen monoklin zu kristallisieren und zeigen die optische Orientierung: $c : \beta = 35 - 40^0$, $b = \gamma$; $a : \alpha = 35 - 40^0$. Eine konoskopische Prüfung lassen die Kriställchen ihrer Kleinheit halber nicht zu. Die Lichtbrechung des kolloiden Chlornatriums wurde im Na-Licht nach der Immersionsmethode in Methylenjodid und Benzol mit 1,545 bestimmt, es zeigt sich also in dieser Eigenschaft völlige Uebereinstimmung mit Steinsalz ($n_{Na} = 1{,}5442$). In der Flüssigkeit mit dem Brechungsexponenten 1,545 sieht man sehr gut, wie die doppelbrechenden Kristalle wie ein Gerüste das ganze Chlornatrium imprägnieren. Die Dichte ist an dem porösen, zerreiblichen Material nicht genau zu bestimmen, auch bringt die Verunreinigung große Fehler hervor. Nach der Schwebemethode in Methylenjodid und Benzol (bei 21° C) ergaben sich Werte

[1]) Es ist aber auch eine infolge längeren Liegens erfolgte chemische Umwandlung des Chlornatriums nicht ausgeschlossen.

von 2,07 — 2,10. Der Geschmack ist salzig mit einem scharfen, bittern Beigeschmack.

Weder nach längerer Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, noch nach solcher mit Radium scheint sich das kolloide Chlornatrium zu verändern, nämlich in den kristallinen Zustand überzugehen. Allerdings ist eine Beobachtung in dieser Richtung deswegen sehr schwierig, weil man dieses „Kristallinwerden" nur an Formveränderungen erkennen könnte und das wichtige und sichere Merkmal der optischen Veränderung in unserem Falle naturgemäß versagt.

Die mit der Zeit erfolgende gelbliche Fällung aus dem Sol läßt unter dem Mikroskope nur bei stärkster Vergrößerung winzige, rundliche, isotrope Körnchen erkennen."

Bariumsulfat blieb bei Radiumeinwirkung größtenteils amorph, doch ist die Wahrscheinlichkeit, daß auch einzelne Kristalle sich bildeten, vorhanden. Dagegen sind bei der Aufzählung der Versuchsresultate besonders zu erwähnen: Selen, Arsentrisulfid, sowie Bleisulfid, Zinksulfid, Quecksilbersulfid, bei welchen Radium die Umwandlung in kristalline Phasen hervorruft oder beschleunigt; bei Aluminiumhydroxyd und Chromhydroxyd war keine Veränderung eingetreten; trotzdem Versuche, die 100 Tage lang dauerten, unternommen worden waren. Berthelot verwandelte durch Radium gelben Phosphor in roten. Ultraviolette Strahlen haben bei jenen Stoffen weniger Erfolg und ist eigentlich hier nur das Selenhydrosol und der Schwefel zu erwähnen, der bei Belichtung aus Schwefelkohlenstofflösung sich absetzt und zwar in rhombischen Kristallen; doch kennen wir aus der Literatur solche Veränderungen, z. B. bei Phosphor.

Einige Bemerkungen über die Aggregatzustände

Von Weimarn[1]) ist der Ansicht, daß Flüssigkeiten wie Gase im kristallisierten Zustande möglich sind; da Gase mit vektoriellen Eigenschaften unbekannt sind, so kann ich, was diese betrifft, seine Ansicht nicht teilen. Bei Flüssigkeiten ist

[1]) Siehe dessen Abhandlungen über die Zustände der Materie in Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4.

der vektorielle Zustand jedenfalls ein Ausnahmezustand und nur eine kleine Gruppe, die nach Vorländer spezielle chemische Konstitution zeigt, besitzt solche. Den Namen „flüssige Kristalle“ [1]) sollte man fallen lassen und durch „kristallinische Flüssigkeiten“, eventuell sogar durch „doppelbrechende Flüssigkeiten“ ersetzen, wogegen allerdings O. Lehmann die vektoriellen magnetischen Eigenschaften einzelner anführt [2]).

Die weichen, plastischen Kristalle, z. B. ölsaures Kali, die auch angenäherte Kristallform zeigen, sind von diesen zu trennen und gehören zu den Kristallen.

Feste Körper sind zumeist kristallin, zum geringeren Teil amorph ohne vektorielle Eigenschaften. Die vektoriellen Eigenschaften der Kristalle sind bei verschiedenen Systemen verschieden, da ja reguläre keine optische Vektorialität besitzen. Die optische Vektorialität allein kann nicht maßgebend sein, weil auch Substanzen, welche nicht kristallin sind, solche besitzen, namentlich Doppelbrechung zeigen. Vorländer rechnet fälschlich auch die regulären Kristalle, die ja nur optisch-isotrop sind, zu den isotropen Zuständen; optische Isotropie oder Anisotropie allein ist nicht entscheidend.

Sehr schwierig ist gegenwärtig die Definition des kristallinischen Zustandes; auch die O. Lehmann'schen Definitionen, z. B. die auf das Wachstum begründeten, sind nicht ganz annehmbar, da die Frage, ob nur Kristalle wachsen können, noch nicht gelöst ist. Es ist daher gegenwärtig noch immer zweckmäßig, die eigentlichen Kristalle von den kristallinen Körpern zu trennen.

Man darf nicht wirkliche Kristalle, die Gestaltssymmetrie zeigen, mit Körpern zusammen werfen, die nur in optischer Hinsicht Symmetrie aufweisen, also nur in dieser Hinsicht vektoriell sind. Der Name „flüssige Kristalle“ ist überhaupt dann unrichtig, wenn er sich auf solche Stoffe bezieht, die nur optisch anisotrop sind, denn auch Marmor ist kein Kristall, sondern ein kristalliner Körper, der analog wie manche kristalline Flüssigkeiten optische Anisotropie hat; nur solche flüssige Kristalle

[1]) Den Namen „Kristall“ möchte ich auf Körper mit mehr oder weniger regelmäßiger Formausbildung beschränken.

[2]) Flüssige Kristalle (Leipzig 1904), S. 94.

verdienten allenfalls diesen Namen, die, wie einige der Präparate Vorländers, einen Anklang an wirkliche Kristallformen und Achsenbilder zeigen. Ich halte aber den Ausdruck „kristalline Flüssigkeit" überhaupt für richtiger.

Was nun die Benennung der Aggregatzustände anbelangt, so wurde ursprünglich das Hauptgewicht auf die Kohäsion gelegt, indem die Gläser, obgleich sie keine vektoriellen Eigenschaften haben, als feste Körper bezeichnet wurden, ebenso wie typische Gele, z. B. Opal; später wurde aber kristallin mit fest identifiziert, so daß, wie O. Lehmann[1]) bemerkt, der flüssige Kristall ein fester Körper ist, das Glas ein flüssiger, was allerdings dem Sprachgebrauch widerspricht. Es wird am besten sein, wenn man fest im allgemein üblichen Sinne verwendet und nur zwischen amorph und kristallisiert unterscheidet, respektive, unbekümmert um die Festigkeit, Körper mit vektoriellen Eigenschaften, und solche ohne solche.

G. Tammann[2]) unterscheidet mit Recht die isotropen Zustände von den anisotropen, doch erkennt er die kristallinen Flüssigkeiten nicht als solche an. Seit den weiteren Untersuchungen von O. Lehmann, Bose[3]), Vorländer[4]), Schenck[5]), Wallérant u. a. ist es jedoch nicht möglich, diese aus dem Schema der Aggregatzustände auszuschließen, und sie können nicht als Emulsionen betrachtet werden.

Ich unterscheide:

1. Gase (Zustand ohne vektorielle Eigenschaften)
2. Flüssigkeiten ohne vektorielle Eigenschaften
3. Kristalline Flüssigkeiten mit einzelnen vektoriellen Eigenschaften (doppelbrechende Flüssigkeiten)
4. Feste Körper mit mehr oder weniger vektoriellen Eigenschaften (Kristalle verschiedener Systeme)
5. Feste Körper ohne vektorielle Eigenschaften, wie Gläser, Gels

1, 2, 5 sind isotrope, 3 und 4 anisotrope Zustände.

---

[1]) Flüssige Kristalle (Leipzig 1905), S. 1.
[2]) Kristallisieren u. Schmelzen (Leipzig 1904), S. 3.
[3]) Bose, Physik. Zeitschr. 8, 347 (1907).
[4]) Kristallinisch-flüssige Substanzen (Stuttgart 1908).
[5]) Kristallinische Flüssigkeiten.

Die festen Lösungen gehören zu 4., jedoch hat man auch Glas als solche bezeichnet, beide können nicht zusammengeworfen werden; man kann Glas als erstarrte Lösung bezeichnen, oder für erstere den Ausdruck kristalline Lösungen verwenden.

Die Frage, ob es überhaupt kolloide, resp. ob es überhaupt amorphe Körper gibt, was ja v. Weimarn[1]) bezweifelt, soll hier nicht besprochen werden, jedenfalls liegen noch nicht genügende Anhaltspunkte vor, um die Behauptung, es gäbe keine amorphen Körper, zu rechtfertigen, wie ja ein Hinweis auf Opal genügen dürfte. Dagegen dürfte die Umwandlungsfähigkeit der amorphen Körper in kristalline nicht bestritten werden.

Die von P. v. Weimarn ausgeführten Untersuchungen sind deshalb von großem allgemeinen Interesse, weil sie zeigen, daß bei mittleren Konzentrationen aus einer Lösung deutliche Kristalle entstehen, während bei extremen Konzentrationen der betreffenden Lösungen die Kristalle immer kleiner werden. Die bei niedersten Konzentrationen entstehenden Körper sind kolloide Lösungen. Daraus schließt v. Weimarn, daß in den extremen Verdünnungen auch die ultramikroskopischen und amikroskopischen Teile kristalline Beschaffenheit haben, das bedingt aber noch nicht, daß amorphe Körper nicht existieren können. Ich werde demnächst über die Umwandlung einer Anzahl von Gelen in Kristalloide durch verschiedene Methoden berichten und dabei auf diese Frage zurückkommen.

IX. Einwirkung des Radiums auf Gase

Bekannt ist die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Sauerstoff, bei welcher Ozon gebildet wird; Schwefeldioxyd zerfällt unter dem Einflusse von Sonnenlicht, beide Prozesse sind endotherme[2]). Berthelot[3]) hat schon den Einfluß des Radiums

[1]) Koll.-Zeitschr. 2, 81 (1907).

[2]) Auch Ammoniak, Stickoxyd und Kohlenoxyd erleiden Zersetzung. Chapman, Chadwick u. Ramsbottom, Trans. Roy. Soc. 91, 942 (1907).

[3]) Compt. rend. 133, 659 (1901).

auf chemische Reaktionen nachgewiesen. G. Bellini und M. Vaccari[1]) haben nachgewiesen, daß Radiumstrahlen energisch die Oxydation des Jodwasserstoffes hervorrufen. A. Cameron und W. Ramsay[2]) fanden, daß die Radiumstrahlen auf Wasser und auf Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff keinen Einfluß haben. Sie veranlassen aber die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor, dabei haben α-Teilchen viel größere Wirkung. Es war naheliegend, auch die Einwirkung von Radium auf einige Gase zu prüfen, um eventuelle Farbenveränderungen zu studieren. Es wurden in 11 cm langen dünnwandigen Röhrchen Jodwasserstoff, Stickstoffdioxyd, Chlorgas und Schwefeldioxyd den Radiumstrahlen ausgesetzt. Die Expositionszeit dauerte zehn Tage.

Chlorgas, 10^t, grüngelb, war fast farblos geworden; wahrscheinlich trat eine Oxydation auf.

Der Versuch wurde mit einem weiten, bauchigen Glase wiederholt, um die Farbe besser beobachten zu können. Die ursprüngliche grüngelbe Farbe, 5^m, war nach sechs Tagen Bestrahlung mit 0,5 g Radiumbromid zu 4^p, also etwas heller geworden, doch war deutlich der Chlorgeruch noch wahrnehmbar.

Schwefeldioxyd, SO_2, farblos, durch Erhitzen von flüssigem Schwefeldioxyd hergestellt, war ganz unverändert, auch war der charakteristische Geruch noch vorhanden.

Stickstoffdioxyd[3]), NO_2, aus As_2O_3 und verdünnter Salpetersäure hergestellt, hat die Farbe 33^r, also hellbraun. Auch dieses Gas war farblos geworden, doch war noch der charakteristische Geruch vorhanden, so daß jedenfalls noch etwas Stickstoffdioxyd vorhanden war.

Auch dieser Versuch wurde in einem größeren Gefäß wiederholt und es ergab sich nach sechs Tagen Radiumbestrahlung, daß die ursprüngliche Farbe, 6^{r-s}, in farblos umgewandelt war. Es wurde das Gas von Dr. E. Dittler auf Stickstoffdioxyd geprüft, auch war der charakteristische Geruch noch vorhanden; das Glas selbst war nicht in der Farbe verändert. Da das Gas neben Stickstoffdioxyd auch Stickstoffsesquioxyd

---

[1]) Atti Acc. Lincei Roma 13, 269 (1904). Chem. Zentralbl. 2, 1099 (1905).

[2]) Jahrb. f. Radioakt. usw. 5, 237 (1908).

[3]) Nach Chapman, Chadwick und Ramsbottom, l. c., wird Stickstoffoxyd, NO, durch ultraviolettes Licht zersetzt.

und Stickstofftetroxyd enthielt, so könnte die Farbenänderung darauf zurückzuführen sein, dass sich das Gleichgewicht bei der Bestrahlung durch Radium zugunsten des Stickstofftetroxydes verschiebt; es ist interessant, darauf hinzuweisen, daß auch beim Abkühlen von Stickstoffdioxyd das Gas farblos wird und fast nur Stickstofftetroxyd entsteht. Auch ein Zerfall des NO_2 in N und O_2 wäre möglich; darüber sollen weitere Versuche entscheiden.

Das Radium würde, falls erstere Annahme richtig ist, polymerisierend wirken; es wäre aber auch die Möglichkeit einer Dissoziation von Stickstoffdioxyd in Sauerstoff und Stickstoffoxyd denkbar.

Jodwasserstoffgas zeigte nach zehntägiger Bestrahlung keine Veränderung der Farbe, bezw. zeigte sich weder vor noch nach der Radiumbestrahlung eine Färbung; auch war nur eine Spur Jodbeschlag sichtbar. Da Vaccari und Bellini, wie früher erwähnt, die Oxydation des Jodwasserstoffes durch Radium wahrnahmen, so wurde der Versuch in einem größeren, sehr dünnwandigen Gefäß wiederholt[1]) und es ergab sich diesesmal ein deutlicher Beschlag von Jod.

X. Allgemeines über die Radiumverfärbung

Die Fragen, welche Strahlen bei der Radiumverfärbung wirken und wie sie wirken, sind von größtem Interesse; die erstere läßt sich wohl beantworten, während wir bezüglich der letzteren noch vor einem ungelösten Probleme stehen, das möglicherweise recht kompliziert sein kann, weil es sich wohl nicht um eine einzige Art der Wirkung, sondern um verschiedene handeln dürfte.

Betrachten wir zuerst die Wirkungen der im Radium enthaltenen Strahlen gesondert. Wir können zwar die β-Strahlen nicht völlig mit den Kathodenstrahlen und auch die γ-Strahlen nicht ganz mit den Röntgenstrahlen identifizieren, aber ihre Wirkungen werden doch nahezu parallel laufen.

---

[1]) Nach Creighton und Makenzie wird durch Radium aus Jodwasserstoffsäure Jod abgesetzt. Americ. Chem. Journ. 39, 474 (1908).

Was diese einzelnen Strahlen anbelangt, so haben wir Material zum Vergleiche bezüglich der Kathoden- und X-Strahlen, die ja mit den β- und γ-Strahlen des Radiums in der Wirkung einigermaßen zusammenfallen, während wir bezüglich der α-Strahlen weniger Vergleichspunkte besitzen. Ein Gegensatz in der Wirkung der beiden erstgenannten Strahlen scheint, soweit sie sich auf die Farben bezieht, kaum vorhanden zu sein, nur in der Stärke der Wirkung könnte ein Unterschied bestehen.

Die Röntgenstrahlen haben zumeist schwächere Wirkung als die Kathodenstrahlen, indem eine einige Stunden dauernde Bestrahlung mit letzteren oft starke Farbenveränderung verursacht, während Röntgenstrahlen etwas geringere Wirkung hervorbringen; als Beispiele erwähne ich nach dem vorliegenden Versuchsmaterial Steinsalz, Diamant, Saphir, Flußspat und Topas, welche durch Kathodenstrahlen kräftiger verändert werden.

Bei Rauchquarz und Citrin erhielt ich jedoch mit Röntgenstrahlen eher stärkere Wirkung als mit Kathodenstrahlen; hierher gehört vielleicht auch der Hiddenit; auch der farblose Turmalin scheint mehr durch Röntgenstrahlen als durch Kathodenstrahlen verändert zu werden, keineswegs sind jedoch große Unterschiede in den letzteren Fällen nachgewiesen. Aquamarin, der mit Röntgenstrahlen belichtet ward, wurde alsdann durch Radium nicht mehr verändert.

Ungleich schwieriger als der Vergleich der getrennten β- und γ-Strahlen untereinander ist der Vergleich der Wirkungen der Radiumstrahlen mit jenen der Röntgen- und Kathodenstrahlen, da hier nicht nur die Zeitdauer, sondern auch die Radiummenge maßgebend sein kann. Würde man nur die in derselben Zeit erzielte Wirkung vergleichen, so käme man in vielen Fällen zu dem Resultat, daß Kathodenstrahlen viel intensiver wirken als Radiumstrahlen, da man mit ersteren in einigen Stunden schon große Wirkungen beobachtet, was bei Radiumbestrahlung nur ganz ausnahmsweise der Fall ist, denn z. B. auf Steinsalz und Flußspat wirken Kathodenstrahlen schon in 1—2 Stunden, während man selbst mit 1 g Radiumchlorid in so kurzer Zeit kein Resultat erzielt.

Es scheint, daß die Radiumstrahlen die stärkere Wirkung erzielen als die Röntgenstrahlen; dies zeigen auch einige meiner

Versuche, wie z. B. mit Topas, welcher, während 35 Stunden mit Röntgenstrahlen belichtet, eine viel geringere Veränderung zeigte, als bei einer durch 48 Stunden andauernden Bestrahlung mit 1 g Radiumchlorid. Auch Saphir und Kunzit lassen sich in kürzester Zeit, 3—5 Stunden, mit Radium verfärben, nicht aber mit Röntgenstrahlen; hier scheinen es mehr die β-Strahlen zu sein, welche die Verfärbung zustande bringen, und weniger die Röntgenstrahlen. Dagegen gibt es auch bei Mineralien Fälle, bei welchen Röntgenstrahlen in wenigen Stunden Veränderungen erzeugen, die auch vom Radium während längerer Einwirkung nicht viel übertroffen werden. Es dürfte demnach doch keine allgemein gültige Regel existieren.

Was nun die Wirkung der α-Strahlen anbelangt, so ist ihr Ionisationsvermögen bekanntlich viel größer (vielleicht 100 mal so groß) wie das der β-Strahlen, dagegen ihr Durchdringungsvermögen sehr gering; auf Mineralien dürfte deren Wirkung viel geringer sein. Versuche darüber, nämlich über die alleinige Wirkung, liegen nicht vor, aber da die Farbenwirkung häufig auf Ionisierung beruht, dürften auch die α-Strahlen an der Veränderung beteiligt sein, wenigstens durch oberflächliche Wirkung.

Bei Flüssigkeiten jedoch dürften die α-Strahlen wohl in Betracht kommen, und der Versuch Righis [1]) (vgl. S. 94) beweist dies; sie dürften auch dort wirken, wo es sich um kolloide dilute Färbemittel handelt, falls nicht ein Eindringen nach der Versuchsanordnung überhaupt ausgeschlossen wäre.

Um die gesonderte Wirkung, ohne α-Strahlen auf Mineralien zu prüfen, habe ich noch einen Versuch gemacht mit Glas, Steinsalz, Topas und mit Sylvin, die in Stanniol eingewickelt durch fünf Tage belichtet wurden, obgleich nach der ganzen Art der Disposition der Versuche ein nennenswerter Einfluß der α-Strahlen wegen ihres geringen Durchdringens überhaupt nicht zu erwarten war. Rosenquarz wurde nach zehn Tagen zinnobergrau, Steinsalz orange, also ungefähr so wie bei den früheren Versuchen. Nur ein russischer farbloser Topas wurde merkwürdigerweise nach dieser Zeit stärker gefärbt befunden

[1]) l. c. S. 45.

funden, auch war er bei dem früheren Versuche mehr gelb bis orange gefärbt, während er diesesmal zinnoberfarben wurde (2^r).

Auch ein Sylvin von Kalusz war etwas stärker gefärbt und zwar heliotrop.

Ob hier das gänzliche Fehlen der α-Strahlen oder andere Umstände maßgebend waren, läßt sich gegenwärtig noch nicht ersehen.

Um einen Einfluß dieser Strahlen zu erforschen, müßten direkte Bestrahlungsversuche mit α-Strahlen ausgeführt werden, namentlich bei Steinsalz wären sie von Wichtigkeit; solche Versuche mit Emanation sind in Aussicht genommen und werde ich später darüber berichten.

Wir kommen nun zu der Frage: Sind die Farbenveränderungen rein chemische, oder sind auch physikalische Vorgänge daran beteiligt? Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß in den meisten Fällen chemische Wirkungen die Farbenveränderungen verursachen; wir kennen ja eine Anzahl von chemischen Reaktionen unter dem Einflusse von Radium[1]).

In manchen Fällen tritt eine Zerstörung der betreffenden Körper ein, welche vielleicht durch Oxydation bewirkt wird; z. B. bei vielen organischen Farbstoffen, die unter dem Einflusse des Radiums sich entfärben, welchen Effekt auch die ultravioletten Strahlen haben. In Kap. VII sind mehrere derartige Körper, z. B. Indigo, angeführt worden, die ja fast farblos wurden und dabei jedenfalls eine dauernde chemische Veränderung erfuhren. Farblose organische Stoffe wurden durch Radium niemals gefärbt. Im Gegensatz zu den organischen Körpern, die entfärbt wurden, trat bei anorganischen Stoffen eine Entfärbung niemals ein, und das deutet wohl darauf hin, daß eine Zerstörung der betreffenden Verbindung nicht vorlag.

In manchen Fällen dürfte wohl auch bei diesen Körpern Oxydation nicht ausgeschlossen sein, namentlich dort, wo mehrere Oxydationsstufen eines Metalles möglich sind, also beispielsweise bei Mangan und Eisen. Im allgemeinen dürften aber die Verfärbungen doch nur zum geringeren Teil auf Oxydationen be-

---

[1]) Berthelot, Compt. rend. 133, 659 (1901). Hardy und Willcock, l. c. W. Ramsay, l. c.

ruhen, namentlich dort, wo keine Entfärbung auftritt, sondern eine Färbung erst durch die Bestrahlung entsteht.

Hardy und Willcock[1]) fanden, daß α-Strahlen keine oxydierende Wirkung auf Jodoform, welches in Chloroform gelöst war, ausübten.

Unter die chemischen Veränderungen, die bei Salzen sowohl durch Radium- als auch durch ultraviolette Strahlen entstehen, ist auch der Wasserverlust zu zählen, den manche kristallwasserhaltige Salze, insbesondere Alaun, Sulfate und Chloride, erleiden. Auch die Kieselsäure verliert etwas Wasser durch Radium.

Reduzierende Wirkungen durch Radium sind möglich, vielleicht auch bei Oxyden, und andererseits ist schon früher die Ansicht geäußert worden, daß die Ionisierung Ursache der Verfärbungen ist, daß also eine Trennung der Verbindung in Ionen vor sich geht. Die Farbe der Ionen kennen wir jedoch nicht, sie ist wohl bei verschiedenen Metallen verschieden.

E. Wiedemann und G. C. Schmidt[2]) sprechen sich dahin aus, daß bei der Verfärbung des Steinsalzes durch Kathodenstrahlen Ionisierung eintritt, während Elster und Geitel[3]) diese durch chemische Einwirkung erklären und besonders an Reduktionen des Chlornatriums denken. Bose hat sich für elektro-chemische Wirkungen, besonders für Dissoziationen[4]) ausgesprochen. Goldstein[5]) erklärt die Veränderung durch Kathodenstrahlen bei den Haloidsalzen dadurch, daß weder das Metall noch das Chlor (resp. Brom) in Freiheit gesetzt wird, wohl aber daß beide getrennt werden. Die Lichtabsorption der Haloide wird sehr verstärkt, wie er das auch bei Schwefel nachgewiesen hat; er schließt also mehr auf rein physikalische Aenderungen.

Wir wissen ferner, daß die Radiumemanation dissoziierend auf manche Körper wirkt, z. B. auf Wasser[6]). Eine Aufzählung der einschlägigen Arbeiten kann hier nicht erfolgen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 47, 351 (1904).

[2]) Ann. d. Phys. 56, 201 (1895).

[3]) Ann. d. Phys. 62, 599 (1897).

[4]) Physik. Zeitschr. 5, 306 (1904).

[5]) l. c. Vgl. Literatur auch bei J. Stěrba, Jahrb. f. Radioaktivität usw. 4, 306 (1908).

[6]) A. Cameron und W. Ramsay, Zeitschr. f. Radioaktivität und Elektronik 5, 235 (1908).

Schon bei der Betrachtung der Färbemittel der Edelsteine und in Kap. VII wurde festgestellt, daß bei der Verfärbung namentlich der Aggregatzustand maßgebend ist und daß insbesondere Lösungen rascher als feste Körper verfärbt wurden, und dabei die kolloiden viel mehr als die kristallisierten. Bei der Verfärbung sprechen auch physikalische Faktoren mit, der Verteilungszustand, die Größe, vielleicht auch die Gestalt der färbenden Bestandteile und der Abstand der Teilchen.

Es können daher neben chemischen Veränderungen auch physikalische eintreten, abgesehen von dem Freiwerden der Ionen, wie sie, wie schon erwähnt, bei Steinsalz von Wiedemann und Schmidt angenommen werden, auch molekulare Umlagerungen sowie Umwandlung kolloider Körper in kristalloide und auch umgekehrt. Daß hierbei die Farben sich ändern, zeigen die Untersuchungen von Zsigmondy[1]). Wie Gold in kolloidem Zustande durch den elektrischen Strom in Quarz hineingesandt wurde, zeigt der S. 47 erwähnte Versuch; ähnliches kann Radium bewirken. In manchen Fällen kann man auch Polymerisation, die bei Lichtwirkung eintritt, vermuten.

Vergleich der Radiumwirkung mit der Wirkung ultravioletter Strahlen — Entgegengesetzte Wirkungen von Radium- und ultravioletten Strahlen.

Es gibt bekanntlich eine Anzahl von Reaktionen, welche durch Licht allein bewirkt werden. Bei einigen dieser Reaktionen, wie bei der zwischen Chlor- und Wasserstoff, wirken Erhöhung der Temperatur und auch elektrische Entladungen in demselben Sinne, wie ultraviolette Strahlen, während andere wieder nur durch die Lichtenergie bewirkt werden. Manche Reaktionen werden aber durch Licht nur beschleunigt; zu trennen sind jedoch die Wirkungen der langwelligen Strahlen von jenen der kurzwelligen, demnach der ultravioletten. Die Reaktionen sind sehr mannigfaltige, es kann Zerfall eintreten oder Vereinigung von Atomen, außerdem auch Polymerisation.

Nach Lenard werden durch Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte negative Elektronen in Freiheit gesetzt; das ultraviolette

[1]) l. c.

Licht hat somit die Wirkung, die negative Elektrizität von Körpern fortzutreiben. Bei Metallflächen zeigt sich in ultraviolettem Lichte ein Verhalten wie bei Kathodenstrahlen. Lenard hat durch ultraviolettes Licht Kathodenstrahlen erzeugen können[1]; ultraviolettes Licht kann also Ionisierung der Gase verursachen. Es kann der gewöhnliche Sauerstoff in Ozon durch sie umgewandelt werden.

Brill verglich in einem auf der Salzburger Naturforscherversammlung abgehaltenen Vortrage die Wirkung der β-Strahlen des Radiums mit der konzentrierter ultravioletter Strahlen. Bei den Farben jedoch tritt eine Uebereinstimmung beider Strahlengattungen im allgemeinen nicht ein; wie wir sahen, ist sie zumeist entgegengesetzt. Es ist immerhin möglich, daß bei der Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen durch Ozon chemische Reaktionen hervorgerufen werden, doch wird die Geschwindigkeit der Oxydation nicht immer beschleunigt, wie dies Bredig und Pimsel[2]) nachwiesen. Zu erwähnen wäre auch noch, daß bei einzelnen Stoffen durch das Belichten die elektrische Leitfähigkeit vergrößert wird. Bei Kristallen konnten vergleichende Bestimmungen der Leitfähigkeit vor und nach dem Bestrahlen mit Radium nicht durchgeführt werden, da bei den in Betracht kommenden Stoffen die Leitfähigkeit erst bei höherer Temperatur, bei welcher die Radiumfarbe schwindet, meßbar wird.

Mit Radium beobachtete A. Becker[1]) eine kleine Vergrößerung der Leitfähigkeit bei Paraffin und A. Righi bei Flüssigkeiten.

Was nun die Veränderungen der Farben bei Mineralien, Gläsern und organischen Farbstoffen durch ultraviolette Strahlen anbelangt, so läßt sich wohl keine allgemeine Gesetzmäßigkeit aufstellen. Mineralien sind im allgemeinen sehr lichtbeständig. Organische Farbstoffe werden vielfach, wahrscheinlich durch Oxydationswirkung, entfärbt; dort, wo bei manchen Mineralien, wie bei Rosenquarz und Flußspat, Entfärbung eintritt, ist Oxydation wahrscheinlich.

---

[1]) Ann. d. Phys. IV. Folge 2, 370 (1900). Vgl. A. Righi, Atti R. Acc. Roma 6, 81 (1890).

[2]) l. c.

[3]) Physik. Zeitschr. 7, 107, 228 (1906).

Aus dem experimentell geprüften Material geht hervor, daß in manchen Fällen, beispielsweise bei organischen Farbstoffen, die Wirkung beider Arten von Strahlen eine gleiche ist, nämlich vorwiegend eine ausbleichende. Hier tritt offenbar eine Zerstörung des Stoffes, eine chemische Wirkung ein, wahrscheinlich eine Oxydation durch Ozonbildung. Goldstein[1]) erhielt Nachfarben bei Bromoform, Chloral und Chloressigsäure, nicht aber bei Essigsäure, und glaubt, daß die in jenen enthaltenen Halogene die Nachfarbe bewirken.

Aber in den meisten Fällen war die Wirkung beider Strahlenarten eine umgekehrte, wie wir bei vielen Beispielen, nicht nur bei den Edelsteinfarben, sahen; hier könnte man zunächst an verschiedene chemische Wirkungen, etwa Reduktion bei der einen, Oxydation bei der anderen, denken, und das kann wohl in einigen Fällen zutreffen.

Indessen können auch mehr physikalische Veränderungen die Ursache sein, z. B. Dissoziation, Ionenbildung, dann andererseits Polymerisation, Umwandlung in kolloide Systeme und manchmal nur Aenderungen des Dispersitätsgrades der Lösung, Aenderung des Teilchenabstandes; vielleicht wird das ultraviolette Licht mehr Polymerisation bewirken, Radium jedoch mehr Dissoziation.

Durch ultraviolette Strahlen wird in manchen Lösungen, wie S. 98 erwähnt, der Dispersitätsgrad verändert; unter dem Ultramikroskop kann Vergrößerung der Teilchen beobachtet werden; schließlich tritt Koagulation ein. Auch bei Radiumstrahlen scheint dies manchmal der Fall zu sein, was wohl von dem Sinne der Ladung abhängt[2]). Man ersieht nun aus dem Versuchsmaterial, daß auch hier ultraviolette und Radiumstrahlen umgekehrt wirken können. Allerdings gibt es auch Fälle, daß die beiden Strahlenarten gleichartig wirken, nämlich außer den erwähnten organischen Verbindungen auch die Silbersalze, violettes Steinsalz, Realgar (AsS).

Von verschiedenen chemischen Einwirkungen der ultravioletten und der Radiumstrahlen dürften wir als Beispiel auch die Wirkung auf Wein anführen, wobei erstere Blausäure bilden,

---

[1]) Ber. d. Berl. Akad. l. c.

[2]) Vgl. A. Righi, Le nuove vedute sull' intima struttura della materia.

letztere eher Essigsäure; hier wären jedoch eingehende chemische Untersuchungen notwendig.

Säurewirkung des Radiums. Lackmus wird durch Radium sowohl als Papier, als auch als Lösung rot gefärbt; ebenso ist auch die Wirkung auf Kurkumapapier eine den Säuren analoge.

Hier liegt wohl eine chemische Wirkung vor; aus den Versuchen geht auch hervor, daß nicht eine Ozonwirkung vorliegt. Radiumstrahlen wirken wie eine Säure.

Röntgenstrahlen und ultraviolette Strahlen können Kondensationserscheinungen in Gasen herbeiführen, die zu Nebelbildungen Veranlassung geben. Damit vergleicht Wo. Ostwald[1]) wohl mit Recht die von mir[2]) erhaltenen Verfärbungen der Mineralien. Licht und auch Radium können, wie wir sahen, kolloide Phasen in kristalloide umwandeln; andererseits kann nach Vanino[3]) Gold durch ultraviolette Strahlen kolloid werden, auch bei Silber ist dies nach F. Küspert[4]) der Fall.

Einfluß der ultravioletten Strahlen auf farblose Körper

Wir haben vielfach konstatieren können, daß farblose Körper durch Radium-, Kathoden- und Röntgenstrahlen gefärbt wurden; ein Entfärben sahen wir nur vereinzelt bei organischen Farbstoffen. Im Gegensatze dazu sind die Wirkungen des Lichtes meistens nicht der Art, daß anorganische Körper, die farblos sind, eine Farbe annehmen. Ein Beispiel für die Ausnahmen ist Schwefelkalzium, das violett wird[5]), doch scheint bei sehr reinem Schwefelkalzium, wie aus einem meiner Versuche hervorgeht, nur eine sehr leise nelkenbraune Färbung aufzutreten. Weitere Beispiele sind Chlor-, Jod-, Bromsilber, die alle dunkel werden, sowie auch manches Glas (angeblich manganhaltiges), das nach Jahrzehnte andauernder Einwirkung von Licht einen violetten Stich erhält. Im

[1]) Die Literatur darüber findet sich in den Werken über Radioaktivität und Elektronik. Siehe speziell A. Righi, Moderne Theorie d. physikalischen Erscheinungen (Bologna 1905).

[2]) l. c. S. 302.

[3]) Koll.-Zeitschr. 4, 188 (1909).

[4]) Ibid. 2, 5 (1907).

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2815, 4066 (1902).

ganzen sind aber die Fälle gegenüber jenen, in welchen Radium farblosen Körpern eine Farbe verleiht, sehr selten und dies zeigt wieder den Gegensatz zwischen ultravioletten Strahlen und Radiumstrahlen. Zu erwähnen wäre noch, daß die früher angeführten Fälle auch zu jenen gehören, bei welchen ultraviolette und Radiumstrahlen gleichmäßig wirken, indem beide eine Färbung sonst farbloser Stoffe verursachen.

Die Pigmente der Mineralien

Ueber die Pigmente wurden schon in Kap. VI Mitteilungen gemacht, aus denen hervorgeht, daß wahrscheinlich solche Stoffe als Pigmente erscheinen, die mit dem gefärbten Stoffe chemische Verwandtschaft zeigen oder die bei seiner Bildung, z. B. bei Zwischenreaktionen, eine Rolle spielten. Wir haben ferner solche Färbemittel unterschieden, welche durch Radium und auch durch die Hitze geringe Veränderung erleiden, wie bei Diamant, Rubin, tiefgefärbten Gläsern und stark dunkel gefärbtem Saphir, und zweitens solche, welche labile sind wie bei vielen Saphiren, Flußspat, Rauchquarz, Steinsalz, Apatit, Baryt, Zirkon (Hyazinth), Topas u. a. In der Regel bringt Radium wieder dieselbe Farbe hervor, wenn sie durch Erhitzen entfärbt waren, z. B. bei Hyazinth, Baryt, Apatit, Topas, seltener entsteht eine andere Farbe wie bei Saphir und Steinsalz.

Dort, wo wie bei Flußspat, Rauch- und Rosenquarz die Verhältnisse in allen Gasen dieselben sind, dürfte man kaum an chemische Vorgänge, sondern wohl eher an physikalische Umwandlungen beim Erwärmen denken, sei es, daß z. B. Kolloide in Kristalle umgewandelt werden, oder auch, daß einfach die Teilchengröße der Lösung verändert wird. Dagegen wird in jenen Fällen, wo Sauerstoff eine andere Wirkung hat wie Chlor oder Wasserstoff, an eine chemische Veränderung zu denken sein, insbesondere in den seltenen und auch schwer konstatierbaren Fällen, wo Wasserstoffsuperoxyd eine Veränderung hervorruft. Ich war früher mehr geneigt, den chemischen Veränderungen großes Gewicht beizulegen, aber das Studium der Kolloide führte mich dazu, auch an rein physikalische Veränderungen zu denken.

Eine Entfärbung erhitzter Körper beim Erkalten ist im allgemeinen selten, wir beobachten bei Gläsern und bei den meisten Mineralien oft das Gegenteil. Doch tritt bekanntlich der Fall bei manchen Boraxperlen ein, da sie in der Hitze farbig, beim Erkalten farblos werden. Hier dürfte eine chemische Wirkung wohl nicht vorliegen; es ist kaum wahrscheinlich, daß in der braunen Eisen-Boraxperle beim Erkalten eine chemische Veränderung eintritt, sondern der Fall dürfte in einiger Hinsicht dem des Rubinglases ähnlich sein.

In jenen früher erwähnten Fällen, in welchen die Entfärbung in verschiedenen Gasen eintritt, kann aber auch bei verschiedener Farbenintensität verschiedene Entfärbungstemperatur eintreten, wie bei dunkelblauem und hellblauem Steinsalz; hier dürfte wohl die Geschwindigkeit des Vorganges eine sehr geringe sein, so daß bei steigender Temperatur sich Unterschiede zeigen. Dunkler Saphir und Hyazinth entfärben sich erst bei hoher Temperatur und bei längerem Glühen im Gegensatz zu den hellen; vielleicht ist auch hier die geringe Entfärbungsgeschwindigkeit maßgebend, d. h., um eine größere Menge Färbemittel zu verändern, ist mehr Zeit notwendig. Die Zerstörung der Farbe beim Erwärmen kann in manchen Fällen durch Oxydation verursacht sein, aber es wird dies doch nicht allgemein behauptet werden können, sondern man wird auch hier wieder an physikalische Vorgänge denken wie beim Rubinglas. Ein merkwürdiges Verhalten zeigt der kristallisierte rote Rubin.

Roter Rubin wird bei sehr hoher Temperatur (mindestens 1300°) grün; bei der Abkühlung kehrt seine Farbe wieder. Solche Erscheinungen zeigen sich bei roten oder violetten Chromverbindungen, z. B. beim Chromalaun, der den Farbenumschlag schon bei 160° zeigt. K. Arndt[1]) schloß aus diesem Verhalten auf ein kolloides Färbemittel, was aber aus dem übrigen Verhalten des Rubins nicht gefolgert werden kann, da die große Stabilität der Rubinfarbe dagegen spricht. Es ist wahrscheinlich, daß wie beim Chromalaun, Cr_2O_3, die isomorphe Tonerde vertritt[2]).

---

[1]) Koll.-Zeitschr. 4, 2 (1909).
[2]) C. Doelter, ibid. 4, 180 (1909).

Der prächtig-rote künstliche Rubin, wie er in Paris und Idar dargestellt wird, hat einen Chromzusatz von zirka 2 Proz., welcher als Kaliumdichromat zugesetzt wird. Nach Frémy sollen jedoch die künstlichen mit Kaliumdichromat gefärbten Rubine kein Kalium mehr enthalten. Als ich bei der Wiederholung des Frémy'schen Versuches eine große Menge von Dichromat zusetzte, über 10 Proz., erhielt ich grüne Kristalle; solche kommen auch in der Natur vor (sog. grüner Saphir).

Daraus ist ersichtlich, daß nicht nur die Qualität, sondern auch die Quantität des Pigmentes maßgebend ist, also die Konzentration der festen Lösung.

Es handelt sich nun darum, die Erfahrungen, die wir bei den anorganischen Stoffen, namentlich den Kolloiden, gesammelt haben, auf die Mineralpigmente zu übertragen. Daß chemisch verschiedene Kristalle sich im allgemeinen verschieden verhalten, zeigt immerhin, daß allgemeine Färbemittel nicht existieren, sondern, daß jedes Mineral wahrscheinlich einen anderen Farbstoff hat, der mit seiner Zusammensetzung und Entstehung im Zusammenhange steht.

Ferner können wir die Veränderungen, welche kolloide Lösungen durch Radium- und ultraviolette Strahlen erleiden, mit jenen der Mineralien vergleichen. Da sahen wir, daß Natriumsilikat, welches nach den Untersuchungen von Warburg und Tegetmeyer[1]) im Quarz vorhanden ist, durch Radium nicht verändert wird und daß es demnach vielleicht auch nicht die braune Farbe des Rauchquarzes erzeugt, wie es sonst wohl wahrscheinlich wäre (vgl. S. 66 und 125).

Farblose Aluminiumhydroxydlösung wird durch Radium bläulich, das Gel des Aluminiumhydroxydes aber in bedeutend geringerem Maße. Auch Chromhydroxydlösung wird bläulich bis violett, Manganhydroxydlösung jedoch bräunlich.

Wir können also experimentell Färbungen in Lösungen hervorrufen, wie sie in der Natur vorkommen; aber der Erklärung der natürlichen Färbungen auf diese Art steht der Umstand entgegen, daß bei den betreffenden Mineralien (z. B. Saphir, Steinsalz, Sylvin) das Radium wieder andere Färbungen

---

[1]) Ann. d. Phys. **32** (1871), **33** (1888), **41** (1890).

hervorrief (bei Saphir gelb); nur bei Amethyst und bei Flußspat würde die hervorgebrachte Färbung mit der natürlichen zusammenfallen und auch mit jener, die Aluminiumhydroxyd, Chromhydroxyd als Sol mit Radium zeigt. Die gelbbraune Färbung, die Radium in Mineralien erzeugt, würde wieder mit der bei Manganhydroxyd, das aber kaum im Saphir, eher im Rauchquarz vorhanden sein dürfte, stimmen; andererseits zeigen aber manganhaltige wie auch fluorhaltige Gläser Violettfärbung mit Radium, während keine der untersuchten Manganverbindungen ein derartiges Resultat ergab.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß das Problem ein äußerst kompliziertes ist und daß wir zuerst darüber im klaren sein müssen, ob wie bei den verschiedenen Goldfarben Zsigmondy's auch bei anderen Lösungen je nach der Teilchengröße[1]) verschiedene Färbungen möglich sind, was ich für wahrscheinlich halte; kurz, nicht nur die chemische Verbindung des färbenden Stoffes kommt in Betracht, sondern auch die physikalischen Verhältnisse; dies wird insbesondere dort der Fall sein, wo Erhitzung in verschiedenen Gasen dasselbe Resultat zeitigt. Bei solchen Körpern, wie z. B. Flußspat, die bei zirka 200° unter Zerspringen sich entfärben, könnte man an eine durch eingeschlossene Gase bewirkte Färbung denken. Es wären auch Mineralien auf einen Heliumgehalt zu untersuchen. (Vgl. S. 127.)

Schwer erklärbar sind die Färbungen farbloser Körper, welche Radium- und Kathodenstrahlen erzeugen. Die erzeugten Farben sind bei den verschiedenen Stoffen, wie begreiflich, sehr verschieden; dabei zeigen chemisch reine Stoffe, z. B. manche Salze, eine viel geringere Tendenz zur Färbung als verunreinigte, wie dies Goldstein bei Alkali-Sulfaten und Boraten nachwies. Analoge Fälle habe ich früher erwähnt, z. B. bei Bleichlorid und Kalomel. Reines Chlornatrium und reines Schwefelkalzium werden schwächer gefärbt wie unreines, reines Bariumsulfat weniger wie natürlicher Baryt; vielleicht haben also die Beimengungen Einfluß, sie können jedoch wohl nicht allein die Farbe verursachen.

---

[1]) Das Ueberwiegen der sehr kleinen, bezw. der sehr großen Teile genügt, um den Farbenumschlag herbeizuführen. Vgl. A. Lampa, Wiener Akad. Ber. 118, 807 (1909).

Ueberblicken wir die rein physikalischen Ursachen der Verfärbungen, so können sich einerseits auf die angegebene Weise Kolloide durch die Strahlen erzeugen[1]), andererseits aber sind solche schon von vornherein vorhanden, was auch in Gläsern und in manchen Mineralien, z. B. im Steinsalz der Fall sein dürfte. Dann handelt es sich bei solchen Verfärbungen um Veränderungen der Teilchengröße, zum Teil vielleicht doch um andere Veränderungen, wie die des Vorzeichens der Ladung, was möglich ist, wobei auf die Versuche von A. Schmauß[2]) hingewiesen werden möge, nach welchen Eisenhydrosole, nach dem Bredigschen Verfahren hergestellt, verschiedene Färbung aufweist: grün bei positiver, rot bei negativer Ladung. Daher braucht bei der Verfärbung vielleicht nur das Vorzeichen der Ladung des kolloiden Färbemittels geändert zu werden, ohne intensivere chemische Aenderung; das ist aber durch Radium möglich.

Dann können wir auch durch Radium eine Art Zerstäubung annehmen, wie sie z. B. bei meinem Versuche: Quarz durch Gold vermittelst des elektrischen Stromes zu färben, eintrat (analog dem Bredig'schen Verfahren der Kolloidbildung). Eine Bildung von kolloidem Metall liegt vielleicht bei dem erwähnten Versuch Pearseall's vor, der durch den elektrischen Funken Flußspat bläulich färbte. Bei der Zerstäubung können Radium- und Röntgenstrahlen sowie auch die ultravioletten Strahlen in Betracht kommen, wie dies nach Lenard und Wolf[3]) bei Metallen der Fall ist.

Höchst wahrscheinlich ist es also, daß Radium ähnliche Wirkungen der Zerstäubung hervorbringt; da wir sahen, daß die Verfärbung nur bei lichter Färbung oder Farblosigkeit eintritt, so ist daraus zu schließen, daß eine Bedingung starke Verdünnung der Lösung ist. Die Stabilität der betreffenden Kolloide ist dabei von Wichtigkeit, und wir erinnern noch, daß hoher Dispersitätsgrad, große Dielektrizitätskonstante, starkes Ionisierungsvermögen stabilisierend wirken.

---

[1]) Vgl. A. Coehn, Zeitschr. f. Elektr. **4**, 62 (1897).
[2]) Physik. Zeitschr. **6** (1905).
[3]) Ann. d. Phys. **37**, 443 (1889).

Einfluß der Radiummenge und der Bestrahlungszeit

In den meisten Fällen scheint die Intensität der Radiumfarbe anfangs der Zeit proportional zu sein, d. h. je länger die Bestrahlung, je intensiver ist die Farbe. Nach einiger Zeit, die bei verschiedenen Stoffen verschieden ist, tritt ein Gleichgewicht ein, der Körper ist gesättigt und die Farbe wird nicht intensiver. Ich beobachtete, daß bei farblosem Steinsalz und Saphir, die nach 14 Tagen sich verfärbt hatten, nach weiteren 100 Tagen doch nur eine geringere Verstärkung der Farbe eintrat.

Was die Verfärbung der einzelnen Kristallplatten[1]) der Zeit nach betrifft, so ergab sich für farblosen Topas nach sieben Tagen 33^{n}, nach weiteren 100 Tagen 33^{r}; für farblosen Saphir nach sieben Tagen 34^{q}, nach 100 Tagen 6^{m}; für sehr hellen Hyazinth (durch Glühen fast entfärbt) nach sieben Tagen 32^{r}, nach weiteren 100 Tagen 22^{k}; für farbloses Steinsalz nach sieben Tagen 5^{u}, nach weiteren 100 Tagen 4^{q}; für farblosen Baryt nach sieben Tagen 19^{t}, nach weiteren 100 Tagen 18^{r-s}. Bei Baryt erscheint also das Färbemittel nur in beschränktem Maße vorhanden, während bei Rauchquarz das Färbemittel in fast unbegrenzter Menge vorliegt, da er vollkommen schwarz werden kann.

Was nun den Einfluß der Menge des Radiums anbelangt, so scheint dieser ein verhältnismäßig geringer zu sein, da man mit kleinen Mengen Radium dieselben Veränderungen erzielt; es ist dies daraus zu schließen, daß verschiedene Forscher, die wechselnde Mengen von 10 mg bis 1 g anwandten, dieselben Verfärbungen erzielten, ohne daß dabei die Zeit entsprechend dem verschiedenen Mengenverhältnisse proportional größer war, wenn auch immerhin die zur gleichen Verfärbung nötige Zeit mindestens die dreifache war.

Richtung der durch Radiumstrahlen bewirkten Färbung

Wenn man die verschiedenen Stoffe nebeneinanderstellt und die Richtung der Färbung nach dem Spektrum vergleicht, so bemerkt man, daß sie nicht einheitlich ist; immerhin sind die meisten Substanzen in der Richtung violett gegen rot verfärbt. Farblose Körper neigen zumeist zum Gelbbraun bis Orange, da-

[1]) Alle diese Platten hatten eine Dicke von 1 mm.

gegen die Sulfate des Bariums, Strontiums und Blei zum Blau, also verschieden, ebenso Hauyn, Flußspat und Amethyst. Eine allgemeine Regel existiert nicht; blaue Stoffe neigen zu gelb und umgekehrt.

Fortschreiten und Gang der Verfärbung

Wenn wir uns die Frage stellen, wie nun im festen Körper die Verfärbung fortschreitet, so müssen wir nach den bisherigen Versuchsergebnissen es für wahrscheinlich erachten, daß das Fortschreiten mit der Diffusion zweier Stoffe Aehnlichkeit hat, und dies trifft insbesondere bei Glas zu. Vielleicht ist sogar das Nernst'sche Diffusionsgesetz anwendbar. Die Geschwindigkeit der Verfärbung wäre also der Diffusionsgeschwindigkeit vergleichbar.

Bei manchen Kristallen scheint, wenn die Dicke der Präparate nicht sehr groß ist (bei Platten bis 0,5 cm), die Farbenänderung ziemlich rasch den Kristall ganz zu durchdringen, inbesondere bei Kunzit und Steinsalz; in anderen Fällen schreitet die Verfärbung allmählich vorwärts, man kann die Abnahme der Farbe auf der dem Radiumchlorid entgegengesetzten Seite beobachten. Sehr deutlich zeigte das ein Würfel von farblosem Goldrubinglas (vgl. S. 53). Die Würfelfläche, welche dem Radiumchlorid am nächsten war, ist dunkelbraun (Fig. 4), dann folgt eine hellbraune

Fig. 4
Verfärbung des Glases durch Radiumstrahlen

Schicht, und an der entgegengesetzten Würfelfläche ist nur eine leise gelbbräunliche Färbung mehr sichtbar; die Intensität der Färbung ist nahezu proportional der Dicke. Es erinnert dies an ein Hineindiffundieren von Flüssigkeit in die Glasschicht.

Der hier angeführte Glaswürfel war nur durch acht Tage bestrahlt worden; läßt man jedoch die Bestrahlung länger andauern, so verwischen sich die Unterschiede, weil auf der stark veränderten Seite eine Farbensättigung eintritt, so daß allmählich die Farbe mehr gleichmäßig wird.

Bei manchen Kristallen tritt übrigens auch nach kurzer Zeit schon eine gleichmäßige Verfärbung ein, doch beobachtet man in manchen Fällen Unregelmäßigkeiten bei Flußspat und Rauchquarz; bei ersterem längs der Spaltrichtungen. Sehr merkwürdig war der Fall bei dem in Fig. 6 abgebildeten, früher anscheinend homogengefärbten Quarze. Verschiedenartige Radiumfärbungen kommen auch bei Saphir vor, und es ist zu erinnern, daß auch in der Natur bei diesem Mineral an einzelnen Exemplaren verschiedene Färbung auftritt.

Geschwindigkeit der Farbenänderung bei verschiedenen Stoffen

Es ist natürlich von Interesse zu erfahren, welche Stoffe sich am schnellsten verfärben; wir sahen bereits früher, daß farblose Mineralien sich schneller verfärben als gefärbte, d. h., wenn man ein farbloses und ein gefärbtes Exemplar desselben Stoffes gleichzeitig untersucht, verfärbt sich das farblose schneller. Hauptsächlich ist dies von der Natur des Stoffes selbst abhängig.

Es wurden von einer Reihe von Mineralien gleich große und 1 mm dicke Platten in gleicher Entfernung vom Radiumpräparat durch gleich lange Zeit bestrahlt, um zu ersehen, welche Mineralien sich am intensivsten färbten.

Es ergab sich ungefähr folgende Reihenfolge, bezw. Gruppierung:

I. Kunzit

II. Steinsalz, Saphir, Flußspat

III. Topas, Hyazinth

IV. Rauchquarz, Rosenquarz, Citrin

V. Aquamarin, Hiddenit

VI. Diamant

Auch den ultravioletten Strahlen gegenüber, nach Radiumbestrahlung, verhalten sich die einzelnen Mineralien verschieden. Sehr schnell färben sich zurück Kunzit, Fluorit, dann folgen, was die Geschwindigkeit anbelangt, Saphir und Topas; sehr gering ist die Geschwindigkeit bei den Quarzvarietäten.

Einwirkung auf die optischen Eigenschaften von Kristallen

O. Mügge[1]) hat, wie schon S. 15 erwähnt, durch Einwirkung von Radiumstrahlen pleochroitische Höfe bei manchen gesteinsbildenden Mineralien erzielt und auch eine kleine Veränderung der Stärke der Doppelbrechung in einigen Fällen konstatieren können, und zwar teils Verminderung, teils Erhöhung derselben. Der Versuchsanordnung nach, können in den Versuchen Mügge's auch die α-Strahlen mitgewirkt haben bei der Entstehung der pleochroitischen Höfe.

Egoroff[2]) erwähnt, daß ein schalenförmig gebauter Rauchquarz, der Streifen zeigte, nach Radiumbestrahlung Dichroimus zeigte, doch hatte dieser Rauchquarz schon vor der Bestrahlung farbige Streifensysteme und die Wirkung des Radiums bestand darin, daß diese Streifen dichroitisch wurden.

Auftreten von verschieden gefärbten Streifen beim Quarz. Ein sehr heller Rauchquarz aus Brasilien, der optisch ganz normal war und eine einheitliche Farbe zeigte, war nach 100tägiger Bestrahlung stark verändert; er zeigte parallele braune und helle Streifen, wie sie in Fig. 5 abgebildet sind. Die dunklen Streifen haben die Farbe 42^f, dazwischen

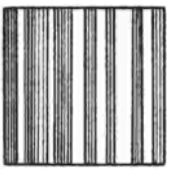


Fig. 5
Streifensysteme im Quarz durch Radiumbestrahlung hervorgerufen

liegen helle, fast farblose Zonen. Die Streifen sind parallel einer Prismenkante orientiert. Die dunklen Zonen sind schwach dichroitisch. Das Interferenzbild, das dieser senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarz gibt, unterscheidet sich von dem normalen Bilde des Quarzes dadurch, daß das schwarze Kreuz auch (wenn zwar schwächer) in der Mitte des Gesichts-

[1]) Centralbl. f. Mineral. (1909), 71, 113, 142.
[2]) Compt. rend. 140, 1029 (1905).

feldes sichtbar ist, was aber auch bei dünnen unbestrahlten Platten der Fall ist. Ein zweiter Rauchquarz, der bestrahlt wurde, zeigte die Erscheinung viel weniger, trotz gleicher Dicke. Ein merkwürdiges Bild zeigte eine sehr helle brasilianische Rauchquarzplatte, senkrecht zur Achse geschnitten, welche durch 100 Tage bestrahlt war; die Platte war nicht gleichmäßig gefärbt, sondern marmoriert, einzelne Teile waren braun, einzelne fast farblos mit braunem Stich, wobei die Farbenverteilung ganz unregelmäßig war. Die braunen Partien zeigten schwachen Dichroismus. Fig. 6 zeigt diese eigentümliche Farbenverteilung.

Fig. 6

Durch Radiumstrahlen verfärbte Rauchquarzplatte, senkrecht zur Achse geschnitten

Vielleicht hängt dies mit dem erwähnten anomalen Verhalten solcher Quarzplatten in bezug auf ihre elektrische Leitfähigkeit zusammen, welche möglicherweise durch mit Flüssigkeit angefüllte Kanäle hervorgerufen wird [1]). Man könnte dies mit den vermuteten Natriumsilikateinschlüssen in Beziehung bringen. (Vgl. S. 66 und 118.)

Es wurden auch Schliffe zonargebauter Kristalle durch längere Zeit der Einwirkung der Radiumstrahlen ausgesetzt. Ein Schliff eines Titanaugites, welcher nelkenbraune Zonen verschiedener Färbung zeigte, war in 35 Tagen unverändert geblieben.

Was den Winkel der optischen Achsen anbelangt, konnte ich bei Baryt und Topas nach 100tägiger Bestrahlung keinen Unterschied wahrnehmen; von Interesse wäre auch die Bestimmung der Brechungsquotienten an Mineralien vor nnd nach der Bestrahlung.

---

[1]) C. Doelter, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. **117**, 867 (1907).

Es war auch naheliegend, bei den optisch anomalen Kristallen zu versuchen, ob ein Einfluß des Radiums möglich wäre, und ich bestrahlte daher eine Borazitplatte, die Felderteilung zeigte, durch zehn Tage mit Radiumbromid; das Resultat war ein negatives, es trat keine Veränderung ein.

Polarisation des durch Radiumstrahlen erzeugten Phosphoreszenzlichtes

Maskelyne beobachtete zuerst bei einem von Crookes ausgeführten Versuche an Saphir, daß das Phosphoreszenzlicht, welches letzterer aussendet, polarisiert war. St. Meyer[1]) konstatierte ebenfalls, daß bei Kunzit das durch Radiumbestrahlung entstandene Phosphoreszenzlicht polarisiert war. Ich beobachtete mit Dr. Herold bei mehreren anisotropen Kristallen, daß das durch Kathodenstrahlen entstehende Phosphoreszenzlicht polarisiert war, so bei Apophyllit und Kalkspat. Es war nun von Wichtigkeit zu konstatieren, ob sich auch optisch isotrope Kristalle so verhalten und ob das Phosphoreszenzlicht im Kristall polarisiert wird. Es wurden Diamant, ein sehr großer Flußspat und eben so große Zinkblendekristalle untersucht; letzteres Mineral zeigte merkwürdigerweise gar keine Phosphoreszenz. Bei den beiden anderen stark phosphoreszierenden Kristallen konnten weder Prof. St. Meyer noch ich Polarisation beobachten. Ein daneben gestellter Kunzit zeigte polarisiertes Phosphoreszenzlicht. Phosphoreszenzversuche mit undurchsichtigen Kristallen wie Magnetit, Bleiglanz und Zinnstein ergaben ein negatives Resultat; doch phosphoresziert merkwürdigerweise auch die durchsichtige Zinkblende nicht, immerhin könnte das negative Verhalten der undurchsichtigen Kristalle es erklärlich machen, daß die Polarisation nur dann erscheint, wenn die Strahlen einen doppeltbrechenden Kristall passiert haben.

Die Phosphoreszenz scheint mit der Leitfähigkeit zusammenzuhängen, indem sie besonders bei Isolatoren auftritt, bei reinen Körpern mit metallischer Leitfähigkeit fehlt. Aber bei phosphoreszierenden Mineralien verschiedener Fundorte, wie Kalzit, Steinsalz und Zirkon, ist sie nicht immer gleich. Manche sehr stark

[1]) Physik. Zeitschr. **10**, 483 (1909).

phosphoreszierende Mineralien können durch Einschlüsse radioaktiver Körper oder auch von Zinkverbindungen und andere Beimengungen starke Phosphoreszenz zeigen; auch an Einschlüsse von Heliumgas muß gedacht werden.

Geologisch-genetische Bemerkungen

Wenn festgestellt wäre, daß eine Mineralfarbe durch Radium zustande kommt, wie bei gelbem Saphir, so könnte man daraus auf die Gegenwart früherer Radiumemanationen an jener Stelle schließen. Bei blauem Steinsalz hat man Beziehungen finden wollen, aber gerade diese Farbe dürfte vielleicht nicht durch Radium zustande gekommen sein.

Auf das relative Alter von Mineralien könnte man Schlüsse ziehen, vielleicht auch auf das von Gesteinen; aber Mügge hat schon aufmerksam gemacht, daß in letzterer Hinsicht noch zu wenig Anhaltspunkte vorliegen.

Es wäre von Interesse zu prüfen, ob das Vorkommen von Rauchquarzen und gelben Topasen an das Vorkommen radioaktiver Mineralien gebunden ist. Bei anderen Mineralien können wir gerade aus den Versuchen schließen, daß Radium nicht vorhanden war, z. B. bei Rosenquarz. Manche Mineralien dürften also später durch radioaktive Mineralien oder auch Quellen ihre Färbung erhalten haben; so hat schon Bordas vermutet, daß gelber Saphir aus blauem entsteht, ebenso daß der weiße Saphir älter sei als der gelbe, was immerhin wahrscheinlich ist. So kann sich Rauchquarz aus Bergkristall bilden, violetter Flußspat aus hellem, gelbem oder grünlichem; doch sind andererseits wieder viele Mineralfarben ursprüngliche, wie z. B. auch die des blauen Steinsalzes.

Von Mineralien, welche bei Temperaturerhöhung ihre durch Radium erworbene Farbe verlieren, können wir annehmen, daß sie in der Natur keiner hohen Temperatur bei ihrer Entstehung ausgesetzt waren, z. B. bei gelbem Topas, gelbem Saphir. Manche ursprüngliche Farbe, wie die des Smaragdes und blauen Saphirs schwindet auch bei sehr hohen Temperaturen; aber hier spielt auch der Druck eine Rolle, und es ist wahrscheinlich, daß, wenn jene Mineralien unter Druck entstanden, in der Natur

die Entfärbung auch ausbleiben kann. Jedenfalls dürfte zwischen der Entstehung der Mineralien und ihrer Farbe ein genetischer Zusammenhang existieren.

Verwertung der Radiumfärbung für die Unterscheidung von Edelsteinen

Von Wichtigkeit wäre es auch, die Radiumverfärbung zur Unterscheidung namentlich natürlicher und künstlicher Edelsteine zu verwerten. Da man durch Radium gelb gewordenen Saphir durch ultraviolette Strahlen wieder blau färben kann, so wäre hier, ohne den Stein zu entwerten, die Möglichkeit der Entscheidung gegeben, da Kunstsaphire sich nicht verfärben. Bei Rubin, der nicht rein rot ist, liegt ebenfalls die Möglichkeit der Unterscheidung vor, denn diese verlieren einen violetten Stich und werden rein rot; künstliche Rubine sind ganz unveränderlich mit Radium. Für diese Art von Unterscheidung läßt sich auch die verschiedene Phosphoreszenz mit Kathoden- und Radiumstrahlen verwenden, welche auch bei verschiedenen natürlichen Rubinen ungleich ist.

Man hat auch geglaubt, die Farbe mancher Edelsteine durch Radium verbessern zu können, doch dürfte dies nur ganz ausnahmsweise der Fall sein, z. B. bei violetten Rubinen, hellgelben Saphiren und lichten Amethysten.

Nachträge

Chromalaunlösung verändert sich auch durch Radiumbestrahlung, aber weniger als mit ultravioletten Strahlen; mit ersterer wurde sie heller, 19^t, während sie mit letzteren dunkler und bläulichgrün, 17^n, wurde (vgl. S. 45).

Sylvin von Kalusz wird mit Radium nach zehntägiger Bestrahlung heliotrop, die Farbe schwindet bald spontan, möglicherweise könnte die Blaufärbung des Steinsalzes mit Beimengung von Chlorkalium zusammenhängen. Von Wichtigkeit ist ein nachträglicher Bestrahlungsversuch mit einprozentiger wässeriger Chlornatriumlösung durch Radium. Es ergab sich, wie bei Steinsalz, Orangefärbung, welche durch Kochen nicht schwindet, wohl aber ist der zu 350^0 erhitzte Rückstand farblos, was mit dem Verhalten des Steinsalzes übereinstimmt; Salpetersäure verändert die Farbe der Lösung nicht. Zweiprozentige Silbernitratlösung fällt aus der Lösung einen gelben Niederschlag, während eine Kontrollprobe mit unbestrahlter Lösung den weißen Niederschlag gibt; der gelbe Niederschlag wird mit Wasserstoffsuperoxyd lila, in Ammoniak gelöst behält er die Farbe, dagegen fällt aus der ammoniakalischen Lösung Salpetersäure weißes Chlorsilber. Da das Filtrat der mit Silbernitrat behandelten Lösung farblos ist, so kann man vermuten, daß die Gelbfärbung bei dem Chlor haftet; freies Chlor konnte nicht gefunden werden (vgl. auch Abegg, l. c.).

Druckfehler

Seite	19	Zeile	15	von	unten	lies:	$RaCl_2$	statt	RCl_2
„	20	„	5	„	„	„	Zeisel	„	Zeißl
„	23	„	3	„	oben	„	Al_{12}	„	Al_{11}
„	36	„	2	„	unten	„	Band 100	„	Band 10
„	65	„	8	„	oben	„	fast farblos	„	farblos
„	80	„	17	„	„	„	manche mit Leim	„	mit Leim

Autorenregister

Abegg, R. 36, 53, 58, 129
Ackroyd, W. 28
Arndt, K. 117
Baskerville, Ch. 9, 23, 24, 25, 34, 38
Bellini, H. 4, 106, 107
Becker, A. 113
Becquerel, E. 53, 55, 75
Becquerel, H. 31, 75
Berthelot, M. 1, 4, 10, 16, 31, 36, 37, 71, 102, 105, 110
Bordas, A. 4, 10, 37, 127
Bose, E. 104, 111
Branca, W. 6
Bredig, G. 7, 113, 120
Brill, O. 113
Bruckmoser, J. 53, 57
Bruni, G. 70
Burbach 31
Cameron, A. 106, 111
Césaro, G. 41
Chadwick, S. 105, 106
Chapman, D. L. 105, 106
Chastaing 40, 43, 88
Chaumet 7, 19, 38
Coehn, A. 120
Cornu, F. 46, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59
Creighton, M. 107
Crookes, W. 9, 10, 19, 38, 126
Curie, P. 4
Czudnakowsky, W. B. 31
Delachanal, A. B. 49
Dittler, E. 49, 106
Doelter, C. 1, 12, 20, 25, 32, 39, 41, 70, 117, 125
Dobroserdow, D. 42
Dovéri 100
Dreger, G. 29
Dreyer, G. 94
Dudenhausen, A. 53
Eder, J. M. 7, 26, 34, 36, 46, 47, 89
Egoroff, N. 15, 22, 124
Ehrenhaft, F. 98
Elster, J. 53, 56, 111
Erdmann, O. 7, 26
Focke, Fr. 53, 57, 58
Förster, F. 75
Frémy, E. 100, 118
Frischauer 3, 99
Gartner, H. A. 51
Gaubert, P. 12
Geitel, H. 53, 56, 111
Giesel, F. 1, 31, 53, 55, 56, 57, 62
Görgey, R. v. 60, 100, 101
Goldschmidt, W. M. 1
Goldstein, E. 5, 10, 17, 27, 28, 31, 33, 53, 55, 57, 67, 111, 114, 119
Haitinger, W. 48
Hanssen, O. 94
Hardy, W. B. 4, 94, 110, 111
Haßlinger, R. v. 75
Haschek, E. 57, 74
Henry, V. 94
Hermann, W. 15, 21, 39, 40, 41, 43, 53, 56, 58, 74
Herold, K. 9, 126
Himmelbauer, A., 24, 35, 36, 39, 45, 46
Hoff, J. van't 12
Holzknecht, G. 53, 57
Johnsen, A. 12
Kaiser, E. 11
Kasarnowski, H. 54
Kauffmann, K. 10
Kayser, H. 9, 38
Königsberger 75
Kraatz-Koschlau, K. v. 53, 56, 57, 70, 75
Kreutz, K. 53, 55, 56, 66
Kühn, G. 100
Kunz, G. 9, 19, 21, 23, 24, 25, 29, 34, 38
Küspert, Fr. 115
Lampa, A. 119
Lehmann, O. 12, 103, 104
Leitmeier, H. 100
Lemoine, G. 41
Lenard, R. 112, 113, 120
Liesegang, R. 45, 82
Lockhart 24
Loew, O. 75
Lottermoser, A. 94
Luther, R. 7
Makenzie, A. F. 107
Maskelyne, N. 9, 38, 126
Mayer, A. 94
Meyer, St. 2, 9, 23, 24, 126
Michel 7, 39
Miethe, A. 10, 19, 37
Moissan, H. 75

Moore, H. W. 75
Mourelo, J. R. 30
Mügge, O. 10, 15, 16, 124, 127
Müller, A, 94
Nabl, A. 71
Nernst, W. 122
Obersteiner, W. 91, 92, 93
Ochsenius, C. 53, 54, 55
Ostwald, Wo., 13, 14, 50, 93, 115
Paal, C. 95, 100
Pearseall, J. 31, 120
Pieszcnek, 54
Pimsel, J. 7, 113
Pomeranz, C. 28
Precht, H. 54, 55, 60
Prinz, W. 54, 57, 68
Pupke, W. 30
Radde, O. 15, 91
Ramsay, W. 49, 106, 110, 111
Ramsbottom, J. E., 105, 106
Retgers, W 12
Righi, A. 3, 94, 109, 113, 114, 115
Röntgen, W. C. 1
Rosenhein, O. 10
Schenck, R. 104
Schmauß, A. 120
Schmidt, G. C. 5, 54, 55, 57, 66, 111, 112
Schönbein, C. F. 46
Schott Gen. 48
Siebert, W. 18
Siedentopf, H. 54, 55, 56, 57, 66
Simon, K. 10, 24, 71
Spezia, G. 66, 68, 74
Stěrba, J. 31, 54, 111
Stock, A. 18
Straubel, R. 31
Stremme 9
Strutt, R. S. 16
Sueß, Fr. 52
Tammann, G. 70, 104
Tegetmeier, F. 118
Tschermack, G. v. 100
Vaccari, M. 4, 106, 107
Vanino, L. 115
Villard, P. 21
Vogel, H. 88
Vorländer, D. 103, 104
Wallérant, F. 104
Warburg, E. 72, 118
Weber, R. 36
Wehnelt, A. 5
Weigert, F. 7
Weimarn, P. P. v. 99, 100, 102, 105
Weinschenk, E. 54, 70, 75
Wichelhaus, H. 80, 89
Wiedemann, Fr. 54, 55, 57, 66, 111, 112
Wiener, Chr. 88
Wiesner, J. v. 88
Winkelmann, A. 31
Willcock, E. G. 4, 110, 111
Wittjen, B. 54, 55
Wöhler, L. 53, 54, 56, 57, 70, 75
Wolff, M. 120
Wood, R. W. 56
Wyrouboff, G. 75
Zeisel, S J. M. 20
Zoth, O. 6
Zsigmondy, R. 14, 50, 98, 112, 119

Sachregister

Albit 26
Allophan 27
Aluminiumchlorid 38
Aluminiumhydroxyd 36, 96, 97, 102, 118
Aluminiumoxyd 37
Alizarinorange 83
Alizarinrot 83
Allophan 27
Amazonenstein 26
Amethyst 21, 71
Ammoniumsalze 27
Analcim 25
Anglesit 46
Anhydrit 29
Antimonblende 19
Antimontrisulfid 18, 95, 97, 102
Antimonit 18
Apatit 29
Apophyllit 25
Aquamarin 25, 78, 123
Aragonit 29
Arsenige Säure 18
Arsen 17
Arsenglas 18
Arsentrisulfid 17, 95, 97, 102
Atacamit 47
Auripigment 17
Bariumsulfat 33, 102
Baryt 33, 121
Benzopurpurin 84
Berlinerblau 41, 81
Bernstein 91
Biliverdin 91
Bleichlorid 46, 126
Bleiglanz 46, 126

Bleimolybdat 46
Bleioxyd 46
Bleisulfid 46, 102
Bleisulfat 46
Blut 91
Boracit 20, 123
Borax 20, 28
Boraxgläser 40, 41, 43
Brillantcrocein 85
Bromkaliumgel 101
Cäsiumchlorid 28
Carnallit 34
Ceroxyd 40
Chlorgas 106
Chlornatriumgel 101
Chlornatriumsol 95
Chlornatriumlösung 129
Chlorophyll 88
Chromalaun 44, 129
Chromazetat 44
Chromchlorid 44
Chromhydroxyd 45, 96, 97
Chromoxyd 43, 44
Chromsäure 44
Chrysoidin 84
Citrin 22, 71, 123
Cölestin 33
Cyanit 26
Diadochit 41
Diamant 7, 9, 19, 75, 78, 123
Edelsteine 68
Eisenoxydboraxglas 4
Eisenchlorid 41
Eisenglanz 41
Eisenglas 48, 52
Eisenhydroxyd 97, 120
Eisenkarbonat 40
Eisenoxalat 41
Eisenvitriol 40
Eosin 83
Ferrichlorid 41
Ferrizyankalium 81
Ferrozyankalium 81
Fluorkalzium 31
Flußspat 31, 75, 119, 123
Fuchsin 82
Garnierit 27
Gele 27
Gips 29
Gläser 48
Gold 47
Goldchlorid 14, 47, 98
Goldhydrosole 47
Goldpurpur 47, 96
Goldrubinglas 50, 122
Granat 22
Greenockit 34
Hämatin 91
Hämatoporphyrin 91
Hämatoxylin 89
Halloysit 27
Harze 91
Hauyn 26
Hemimorphit 35
Hiddenit 23, 74, 123
Hornsilber 47
Hyazinth 39, 73, 78, 123
Hydrozinkit 35
Ilsemannit 46, 97
Indigo 86
Jodwasserstoff 106
Jodsilber 47
Kadmiumsulfid 34
Kainit 34
Kaliumbromid 28
Kaliumchlorid 27, 128
Kaliumdichromat 44
Kaliumpermanganat 42
Kaliumsulfat 28
Kalomel 36
Kalzit 29
Kalziumfluorid 31
Kalziumkarbonat 29
Kalziumsilikat 23
Kalziumsulfat 28
Kalziumphosphat 30
Kaninchenblut 92
Kaolin 27
Kieselsäure 100
Kieselhydrat 20, 100
Kochsalz 29
Kobaltoxyd 41
Kobaltglas 52
Kobaltsulfat 41
Korund 37
Kryolith 29, 38
Kunzit 23, 74, 123
Kurkuma 88
Kupfer 47
Kupferglas 52
Lackmus 87
Langbeinit 34
Lasurstein 26
Lithiumaugit 23
Lithiumchlorid 28
Lithiumturmalin 23
Magnesiumchlorid 34
Magnetit 126
Manganaugit 25
Manganborat 42
Manganboraxglas 42
Manganchlorür 42
Manganepidot 25
Manganglas 50

Manganhydroxyd 43, 95, 97
Manganidokras 25
Mangankarbonat 42
Mangansilikat 25, 42
Mausblut 92
Meersalz 29
Meerschweinchenblut 93
Methylenblau 85
Methylgrün 83
Mikroklin 24
Moldawit 52
Molybdänsäurehydroxyd 45, 46
Naphtholblauschwarz 85
Naphtholgelb 82
Natriumchlorid 28, 53, 128
Natriumfluorid 28
Natriumkarbonat 28
Natriumsilikat 22, 28, 95, 97
Natriumwolframat 45
Natrolith 25
Nickelsulfat 42
Olivin 24
Opal 21
Phosphate 17, 30, 46
Phosphor 17
Ponceaugelb 84
Primulin 85
Pyromorphit 46
Pyrop 22
Quarz, 21, 71, 118, 123, 125
Quecksilberchlorid 35
Quecksilberchlorür 36
Quecksilberjodid 36
Quecksilberoxyd 36
Quecksilbersulfid 36, 102
Rauchquarz 22, 71, 78, 123
Razumoffskin 27
Realgar 18
Rhodaneisen 12, 38, 82
Rhodochrosit 42
Rhodonit 42
Rosenquarz 21, 71, 78, 109, 123
Rubidiumchlorid 28
Rubin 9, 38, 72, 78, 117, 128
Rubinglas 52
Säureviolett 83
Salzsäure 17
Saphir 37, 72, 78, 118, 121, 123
Schwefel 16, 97
Schwefelkalzium 30
Schwefeldioxyd 106
Schwefelsaures Barium 31
Schwefelsaures Blei 46
Schwefelsaurer Kalk 29
Selen 17, 97, 102
Sidotblende 35
Silber 47
Silberbromid 47
Silberchlorid 47
Silberjodid 47
Silizium 20
Siliziumdioxyd 21
Silikate 22
Silikatgele 27
Smaragd 25, 78
Smithsonit 35
Spateisen 40
Spodumen 23
Steinsalz 53, 109, 121, 123, 129
Stickstoffdioxyd 106
Strontianit 34
Strontiumkarbonat 34
Strontiumsulfat 33
Sublimat 35
Sylvin 27, 109, 129
Thoriumoxyd 40
Thulit 25
Titanboraxglas 39
Titandioxyd 39
Titanit 39
Titanstickstoff 39
Topas 23, 74, 78, 109, 123
Turmalin 24
Ultramarin 26
Uran 40
Uwarowit 22
Vanadinit 46
Vanadinsaures Blei 46
Van't Hoffit 34
Wein 89
Willemit 35
Wolfram 45
Wolframsaures Natron 45
Wollastonit 25
Wulfenit 46
Yttriumoxydboraxglas 40
Zeolithe 25
Zinkblende 35, 126
Zinkkarbonat 35
Zinkoxyd 34
Zinksilikat 35
Zinksulfid 35, 42, 102
Zinnchlorür 40
Zinnober 36
Zinnstein 126
Zirkon 15, 39, 74, 78
Zirkondioxyd 38

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE
UND
INDUSTRIE DER KOLLOIDE
(„KOLLOID-ZEITSCHRIFT")

Wissenschaftliche und technische Rundschau für das Gesamtgebiet der Kolloide

Unter Mitarbeit von zahlreichen Gelehrten und Technikern herausgegeben von

DR. WOLFGANG OSTWALD
Privat-Dozent an der Universität Leipzig
in LEIPZIG

Die Hefte enthalten *wissenschaftliche und technische Originalarbeiten,* Referate über Publikationen des In- und Auslandes, genaue Patentberichterstattung, Bücher-Besprechungen, Korrespondenzen usw.

Monatlich erscheint ein Heft im Umfange von durchschnittlich 3 Bogen (48 Seiten) Quartformat. Zirka 20 Bogen bilden einen Band. Preis des Bandes M. 12.—

Hierzu erscheinen als Ergänzung:

KOLLOIDCHEMISCHE BEIHEFTE

Monographien
zur reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

WO. OSTWALD

Die „Kolloidchemischen Beihefte" erscheinen in zwanglosen Heften im Umfang von 2—3 Bogen Oktavformat. 12 Hefte (30 Bogen) bilden einen Band. Preis des Bandes M. 12.—, einzelne Hefte M. 1.20. Die Kolloidchemischen Beihefte können selbständig abonniert werden.

Sie sind bestimmt, besonders die **größeren Arbeiten** mehr monographischen Charakters aufzunehmen, um solche **rasch** und auf **einmal** veröffentlichen zu können. Es soll damit das für Autor und Leser gleich lästige Hinausziehen der Veröffentlichung auf Monate und durch mehrere einzelne Fortsetzungen der „Kolloid-Zeitschrift" vermieden werden.

Folgende Arbeiten mineralogischen und geologischen Inhalts (ungerechnet zahlreicher Referate) fanden bisher Aufnahme in der

Kolloid-Zeitschrift:

C. Doelter und **F. Cornu,** Die Anwendung der Kolloidchemie auf Mineralogie und Geologie, mit 4 Abb.

I. **F. Cornu,** Optische Untersuchung der von Stremme dargestellten Tonerdekieselsäuregele

II. **E. Dittler,** Ueber die Kolloidnatur des Erbsensteins

III. **H. Leitmeier,** Ueber Dendriten und Verwitterungsringe und ihre Beziehungen zu den von Liesegang und Bechhold studierten Erscheinungen (mit 4 Abb.)

F. Cornu und **H. Leitmeier,** Ueber analoge Beziehungen zwischen den Mineralien der Opal-, Chalzedon-, der Stilpnosiderit-, Hämatit- und Psilomelanreihe

F. Cornu, Die heutige Verwitterungslehre im Lichte der Kolloidchemie

F. Cornu und **M. Lazarevic,** Adsorptionsverbindungen im Mineralreiche

F. Cornu, Die Systematik der Kolloide des Mineralreichs

— A. Breithaupt, seine Bedeutung für Kolloidchemie und Mineralogie

— Die Anwendung der histologischen Methodik zur mikroskopischen Bestimmung von Kolloiden, namentlich in der Bodenkunde

— Zur Theorie der Kolloide

M. Lazarevic, Spannungsdoppelbrechung an Hydrogelen des Mineralreichs

A. Himmelbauer, Ueber ein Verfahren zur Darstellung von kolloidem Schwefel

F. Cornu, Die Bedeutung der Hydrogele im Mineralreich (vorläuf. Mitteilung)

C. Doelter und **F. Cornu,** Vorläufige Mitteilung über Arbeiten auf dem Grenzgebiete zwischen Kolloidchemie, Mineralogie und Geologie:

I. **F. Cornu,** Formulierung und Begründung des Gesetzes der Homoisochemite

II. **H. Leitmeier,** Die Dendriten und ihre Analogien mit den Liesegangschen Untersuchungen an diffundierenden Medien

III. **V. Pöschl,** Wabenstrukturen an den Hydrogelen des Mineralreiches

IV. **F. Cornu** und **K. A. Redlich,** Der Bauxit

V. **F. Cornu,** Der Tongeruch und andere Gerüche der Hydrogele des Mineralreiches

VI. **F. Cornu,** Die isotropen Umwandlungsprodukte der Minerale der seltenen Erden und ihre Analogien mit den Eiweißkörpern

VII. **Banca,** Synthese des Thaumasit

VIII. **F. Cornu** und **H. Leitmeier,** Die Dehydratationsreihen der natürlichen Kieselsäure-Eisenhydroxyd- und Manganhydroxyd-Gele

IX. **K. A. Redlich,** Genesis und Synthesen des kolloiden Magnesits (Thermoterites magnesius Br.)

X. **F. Cornu,** Schrumpfung, der inverse Vorgang der Quellung und das Gesetz der Homoisochemite

XI. **F. Cornu,** Analogien zwischen den Hydrogelen des Mineralreichs und den organischen Gelen

XII. **F. Cornu,** Natürliches kolloides Molybdänsulfid (Jordisit)

H. Schade, Zur Entstehung der Harnsteine und ähnlicher konzentrisch geschichteter Steine organischen u. anorganischen Ursprungs (mit 7 Abb.)

F. Cornu, Hydrogele des Mineralreichs in den Gruppen der Elemente, Sulfide und Haloidsalze

C. Doelter und **F. Cornu,** Ueber kolloide Färbemittel im Mineralreich

E. Dittler, Die Einwirkung organischer Farbstoffe auf Mineralgele.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

GRUNDRISS DER KOLLOIDCHEMIE

von Dr. WO. OSTWALD

Privat-Dozent an der Universität Leipzig

Gr. 8° mit einem Porträt von THOMAS GRAHAM geschmückt

Preis M. 12.—, elegant gebunden M. 13.50

Der Inhalt gliedert sich in folgende Hauptabschnitte:

I. Geschichte der Kolloidchemie
II. Allgemeine Kolloidchemie (Theorie des kolloiden Zustandes)
III. Spezielle Kolloidchemie A (Die allgemeinen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide)
IV. Spezielle Kolloidchemie B (Die Zustandsänderungen der Kolloide)

Aus dem Vorwort.

. . . Vorliegendes Buch hat sich zum Ziele gesetzt, die kolloidchemischen Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten in einer so weit als möglich geordneten und systematisierten Form vorzuführen. Der Verfasser hofft auf Zustimmung bezüglich der Auffassung, daß ein Bedürfnis nach einer derartigen gerade synthetischen Darstellung der Kolloidchemie vorliegt. Wohl fast jedem, der zum ersten Male kolloidchemische Fragen an der Hand der Originalabhandlungen studiert hat, wird es ähnlich ergangen sein wie dem Verfasser, der seinerzeit die Gefühle in ausgesprochenem Maße empfand, welche Faust's Schüler so schön zum Ausdruck bringen. Andrerseits wächst aber täglich, und zwar mit großer Geschwindigkeit, die Zahl derer, die Kolloidchemie für ihre speziellen wissenschaftlichen und technischen Fragen brauchen. Eine Orientierung aber an der Hand der Originalliteratur erscheint mit beträchtlicher Mühe und mit großen technischen Schwierigkeiten verknüpft, wenn man bedenkt, daß die neueste, aber noch keineswegs erschöpfende Bibliographie der Kolloidchemie von A. Dumanski (Kiew 1909) bereits ca. 1200 Nummern zählt.

Die Anforderungen, die das Buch an den Leser stellt, sind gering; nur die elementaren Kenntnisse der physikalischen Chemie werden vorausgesetzt. Mathematische Ableitungen sind ganz fortgelassen worden. Dem Anfänger in der Kolloidchemie kann vielleicht empfohlen werden, den I. (geschichtlichen) Teil sowie die letzten Paragraphen des II. (theoretischen) Teils zunächst zu überschlagen. . .

Buchdruckerei Albert Hille Dresden-N.

YC 10112